Ueber die Konstitution der komplexen Kupferverbindungen des Biurets, Guanylharnstoffs, Biguanids und Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyds

---

Beitrag zur Kenntnis der komplexen Biuret-, Biguanid- und Methylbiguanidverbindungen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin
von

Karl Ernst Stumpf
aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1933.

Tag der Promotion: 14. Oktober 1933.

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, KG., Ohlau i. Schl.

44

Referenten: Prof. Dr. W. Traube,

Prof. Dr. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544301_0145

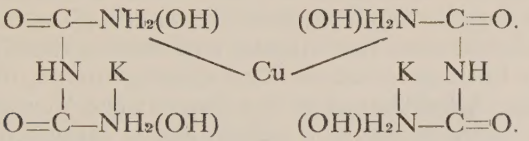
I. Teil.

Ueber die Konstitution der komplexen Kupferverbindungen des Biurets, Guanylharnstoffs, Biguanids und Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyds.

Allgemeiner Teil.

Die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in alkalischen Lösungen bestimmter organischer Verbindungen ist schon seit langer Zeit bekannt. So beschrieb Wiedemann[1]) im Jahre 1847 bei der Auffindung des Biurets die als Biuretreaktion bekannte, unter Rotfärbung der Lösung vor sich gehende Auflösung von Kupferhydroxyd in alkalischen Biuretlösungen.

Erst ein halbes Jahrhundert später gelang es Schiff[2]), die der Biuretreaktion zugrunde liegende Verbindung zu isolieren. Für das erhaltene Kaliumcupribiuret stellte er nach der durch Analyse festgestellten Zusammensetzung $C_4O_8N_6H_{18}CuK_2$, folgende Konstitutionsformel auf:



Er beobachtete weiterhin, daß sich rote alkalische Kupferlösungen auch bilden, wenn die Iminogruppe des Biurets durch eine Methylengruppe ersetzt wird (Malonamid) oder bei direkter Bindung der beiden Kohlenstoffatome aneinander (Oxamid) ganz wegfällt. Die sogenannte Biuretreaktion kommt also auch beim Ersatz des Biurets durch Malonamid oder Oxamid zustande.

Fast gleichzeitig mit den Schiffschen Untersuchungen konnten Bullnheimer und Seitz[3]) aus Fehlingscher

[1]) Journ. f. pr. Chem. 42 (1847) 255.
[2]) Annalen 299 (1897) 236.
[3]) Berichte 31 (1898) 1453 und 32 (1899) 2347.

Lösung ein Natriumcupritartrat und aus alkalischer, Kupferhydroxyd enthaltender Glyzerinlösung ein Natriumcupriglyzerat isolieren. Die dargestellten Verbindungen hatten die Zusammensetzung $C_4H_2Na_2CuO_6+H_2O$ und $C_3H_5O_3CuNa+H_2O$.

Es zeigt sich also, daß trotz der Verschiedenheit des Biurets von den Polyoxyverbindungen diese sich gegen Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung dem Biuret sehr ähnlich verhalten. W. Traube hat auf diese Analogie hingewiesen und die alkalischen Kupferoxydlösungen, entstanden aus wässrigen Lösungen von Polyoxyverbindungen oder von Biuret beim gleichzeitigen Zusammenbringen mit Kupferhydroxyd und Alkalien, nach verschiedenen Richtungen untersucht[4]).

Ich möchte hier die Versuchsergebnisse der Arbeiten von W. Traube anführen, da die aus ihnen abgeleitete Theorie der Bildung alkalischer Kupferoxydlösungen die von mir ausgeführten Versuche veranlaßt hat.

Weder Alkali noch Glyzerin sind für sich imstande, Kupferhydroxyd aufzulösen. Erst in einer alkalischen Glyzerinlösung ist Kupferhydroxyd löslich. Hierbei entspricht aber das Verhältnis von gelöstem Kupfer zu Glyzerin durchaus nicht dem Verhältnis 1 : 1, wie es sich aus dem von Bullnheimer isolierten, oben angeführten Natriumcupriglyzerat ergeben würde. Je verdünnter die alkalischen Glyzerinlösungen sind, desto weniger Kupferhydroxyd nehmen sie auf. Mit steigender Konzentration des Alkalis und ebenso des Glyzerins wächst das Lösungsvermögen für Kupferhydroxyd, ohne auch bei größerem Alkaliüberschuß das theoretische Verhältnis von Kupfer zu Glyzerin wie 1 : 1 vollständig zu erreichen.

Dasselbe Ergebnis hatten Versuche, in denen Glyzerin durch Glykol, Mannit, Rohrzucker oder Cellulose ersetzt wurde.

Noch aufschlußreicher waren Versuche[5]) mit Dulcit und Biuret. Dulcit ist in Wasser nur wenig, in Natronlauge aber viel leichter löslich. Bei Zusatz von Kupferhydroxyd geht unter Auflösung desselben noch mehr Dulcit, und zwar auf ein Mol Natriumhydroxyd in nicht zu verdünnten Lösungen genau ein Mol Dulcit in Lösung.

---

[4]) Berichte 54 (1921) 3220 und 55 (1922) 1899.
[5]) Berichte 63 (1930) 2094.

Löst man das von Schiff[2]) dargestellte Biuretnatrium in Wasser, so kristallisiert aus nicht zu verdünnten Lösungen reines Biuret aus. Setzt man jetzt Kupferhydroxyd zu, so geht mit diesem auch das ausgefallene Biuret wieder in Lösung. Auch bei alkalischen Biuretlösungen hängt die Menge des aufgenommenen Kupfers von der Konzentration der Lösungen und besonders vom Verhältnis des Alkalis zum Biuret ab. Wie die Versuche von Gerda Glaubitt[6]) zeigen, löst sich in einer in Bezug auf Biuret etwa normalen Lösung in Gegenwart von einem Mol Alkali auf ein Mol Biuret fast ein halbes Mol Kupfer, bei zwei Mol Alkali auf ein Mol Biuret etwas mehr, 0,57 Mol Kupfer. Auch der zweite Wert entspricht noch ziemlich der von Schiff isolierten Verbindung. Steigt die Alkalikonzentration im Verhältnis zu der des Biurets noch weiter, so geht nach Kober und Sugiura[7]) auf ein Mol Biuret bis zu ein Mol Kupferhydroxyd in Lösung, es bildet sich neben der Schiffschen Verbindung in mit der Alkalikonzentration steigendem Maße das von Werner u. Ley[8]) dargestellte Kaliumcupribiuret, $(C_2N_3O_2H_2Cu)K$, das also doppelt soviel Kupfer enthält wie die Schiffsche Verbindung.

Diese Tatsachen lassen sich nach W. Traube zwangslos folgendermaßen erklären. Löst man eine Polyoxyverbindung in wässrigem Alkali auf, so bildet sich, wenn auch nur zu einem geringen Betrage, eine salzartige Verbindung mit dem Polyhydroxylkörper als anionischem Bestandteil. Mit Glyzerin würde also folgende Reaktion, eine Glyzeratbildung, stattfinden:

$$C_3H_5(OH)_3 + NaOH = C_3H_5(OH)_2ONa + H_2O,$$
$$\text{oder } C_3H_5(OH)_3 + 2NaOH = C_3H_5(OH)(ONa)_2 + 2H_2O,$$
$$\text{oder } C_3H_5(OH)_3 + 3NaOH = C_3H_5(ONa)_3 + 3H_2O.$$

Als solche Alkoholatbildung läßt sich auch erhöhte Löslichkeit von Mannit, Dulcit und Biuret in Alkalien gegenüber der Lösung in reinem Wasser erklären. Vom Biuret, das von den hier besprochenen Verbindungen die größte Azidität besitzt, konnte Schiff die angenommenen Alkaliverbindungen tatsächlich darstellen.

---

[6]) Dissertation, Berlin 1930.
[7]) Am. chem. Journ. 48, 410.
[8]) Berichte 46 (1913) 4042.

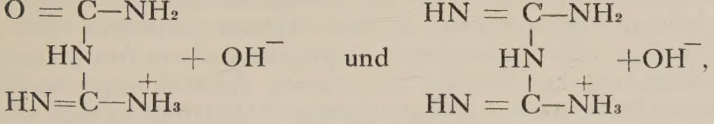
Im Gegensatz zu den Alkalien und hier angeführten Verbindungen, die für sich Kupferhydroxyd nicht auflösen, sind die Alkalialkoholate oder salzartigen Verbindungen, bzw. ihre Anionen dazu imstande, indem sie das Kupferhydroxyd unter Bildung eines komplexen Anions aufnehmen. In konzentrierteren alkalischen Lösungen von Polyhydroxylverbindungen oder von Biuret und ebenso bei einem Ueberschuß von Alkali ist die Hydroxylionenkonzentration größer, die Hydrolyse wird also nach dem Massenwirkungsgesetz zurückgedrängt und die Konzentration von Polyoxykörper- bzw. Biuretanionen vergrößert. Da nur diese imstande sind, Kupferhydroxyd aufzulösen, wird mehr Kupferhydroxyd in Lösung gehen als in verdünnten oder weniger alkalihaltigen Lösungen. Diese Folgerung wird durch die oben angeführten Versuche bestätigt.

Wie die Versuche mit Dulcit und Biuret sehr klar zeigen, ist die Hydrolyse einer Dulcitnatrium- oder Biuretnatriumlösung viel größer als bei einer gleich konzentrierten Cupridulcitnatrium- oder Cupribiuretnatriumlösung. Während sich auf ein Mol Natriumhydroxyd in wässriger Lösung ein Mol Dulcit oder ein Mol Biuret nicht vollständig lösen, gehen diese zusammen mit Kupferhydroxyd sogleich in Lösung. Das heißt also, daß die Azidität dieser Verbindungen durch den Eintritt von Kupfer in ihr Anion erhöht wird. Dies ist natürlich auch bei Glyzerin, Mannit und Rohrzucker der Fall. Diese Körper sind mit Wasser mischbar, bzw. viel leichter löslich als Dulcit und Biuret, sodaß jene erhöhte Löslichkeit in Gegenwart von Kupferhydroxyd bei ihnen nicht so deutlich oder überhaupt nicht beobachtet werden kann. Die große Menge Kupfer, die von ihnen gelöst wird, zeigt aber, daß auch sie verhältnismäßig wenig hydrolysiert sind gegenüber den einfachen, stark hydrolysierten Alkaliverbindungen dieser nur sehr schwach sauren Körper.

Diese Steigerung der elektronegativen Natur einer Verbindung durch Komplexbildung mit einem Metall mutet zuerst merkwürdig an. Die Tatsache ist aber bereits seit längerer Zeit bekannt bei den Kupferkomplexverbindungen des Guanylharnstoffs und des Biguanids, wenngleich sie in dieser Form erst von W. Traube ausgesprochen worden ist.

Im Gegensatz zu den bisher angeführten Verbindungen,

die nur in Gegenwart von Alkalien Kupferhydroxyd zu lösen imstande sind, bilden Guanylharnstoff und Biguanid auch ohne Anwesenheit von Alkalien mit Kupferhydroxyd Komplexverbindungen, die denen des Biurets nach Farbe und Struktur offenbar sehr ähnlich sind. Im Gegensatz zum Biuret sind Guanylharnstoff und besonders Biguanid in wässriger Lösung starke Basen. In dieser sind sie wohl nicht als Amine sondern als Ammoniumbasen,



enthalten, ähnlich wie Marckwald und Struwe[9]) dies für Guanidin, das dem Biuret und Guanylharnstoff verwandt ist, nachweisen konnten. Wie nun im Biuret die schwach saure Iminogruppe mit Alkalien ein, allerdings stark hydrolysiertes Salz bildet, bildet die Iminogruppe des Guanylharnstoffs und des Biguanids mit der stark basischen Ammoniumgruppe ein fast vollständig hydrolysiertes inneres Salz. Wird durch die Komplexbildung mit Kupfer nun die elektronegative Natur verstärkt, so wird die Hydrolyse infolge der jetzt stärker sauren Eigenschaften der Iminogruppe zurückgedrängt. Der Charakter eines inneren Salzes, eines Zwitterions, wird also verstärkt, die Basizität demgemäß abgeschwächt werden.

Diese Folgerung stimmt mit der Erfahrung vollkommen überein. Während Guanylharnstoff eine einsäurige Ammoniumbase ist und mit allen Säuren wohldefinierte Salze bildet, hat Cupriguanylharnstoff keine basischen Eigenschaften mehr, es sind keine Salze des Cupriguanylharnstoffs mit Säuren bekannt. Aehnlich verhält es sich beim Biguanid. Biguanid ist eine erheblich stärkere einsäurige Ammoniumbase als Guanylharnstoff. Es wird zwar vielfach für eine zweisäurige Base gehalten auf Grund seiner Eigenschaft, Salze vom Typ $C_2N_5H_7 \cdot 2HR$ zu bilden, wobei R ein einbasisches Säureanion ist. Wie Emich[10]) festgestellt hat,

---

[9]) Berichte 55 (1922) 457.
[10]) Monatshefte IV (1883) 409.

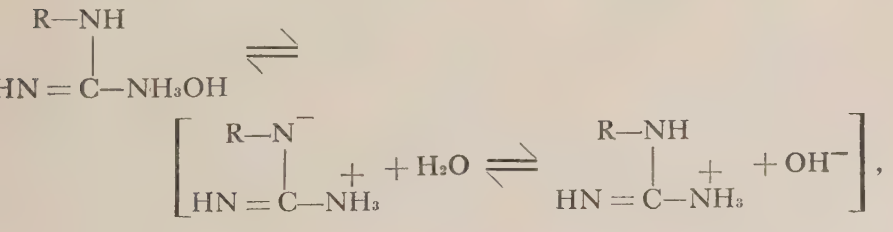
reagieren aber diese Salze stark sauer im Gegensatz zu den neutral reagierenden Salzen $C_2N_5H_7 \cdot HR$ und sind wohl als saure Salze analog den sauren Salzen des Guanidins, das ja auch als einsäurige Base angesehen wird, anzusprechen. Diese grob valenzchemische Anschauung ist gewiß nicht ganz richtig. Es ist nach ihr nicht einzusehen, daß nur eine der beiden vollständig symmetrischen Aminogruppen des Biguanids oder Guanidins zur Ammoniumkomplexbildung befähigt sein sollte. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse der Ionenbildung ähnlich wie bei der Phosphorsäure. Ist erst eine der beiden Aminogruppen in eine Ammoniumgruppe übergegangen, so scheint durch die damit verbundene Aenderung der Belastung im Molekül die zweite Aminogruppe nicht mehr zur Bildung einer Ammoniumgruppe befähigt zu sein, sie ist aber noch imstande, in saurer Lösung Säuren zu sauer reagierenden Salzen zu addieren. Zur Bildung saurer Salze ist im Gegensatz zum Biguanid das Cupribiguanid nicht mehr fähig, es bildet nur noch Salze, in denen es eindeutig als einsäurige Base auftritt. Es scheint also auch hier eine Schwächung des Basencharakters, gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Azidität, durch Komplexbildung mit Kupfer eingetreten zu sein. Um zu zeigen, daß der, die Kupferkomplexsalzbildung ermöglichenden Salzbildung des Biurets mit Alkalien die Bildung eines inneren Salzes beim Biguanid und Guanylharnstoff entspricht, untersuchte W. Traube[5]) Trimethyl-β, γ-dioxypropylammoniumhydroxyd und eine neu dargestellte Bis-trimethylammoniumbase, die sich vom Mannit durch Ersatz zweier Hydroxylgruppen durch je eine Trimethylammoniumgruppe ableitet. Das Chlorid der ersten Base ist seit langem bekannt[11]) und von Hartmann[12]) eingehend beschrieben worden. Die Base selbst ist in freiem Zustande nicht bekannt. Die beiden Basen stehen zu Glyzerin und Mannit in ähnlichem Verhältnis wie Biguanid zu Biuret. Sie bilden also auch ein stark hydrolysiertes inneres Salz und lösen daher, wie W. Traube feststellte, ohne Anwesenheit von Alkalien Kupferhydroxyd in erheblichem Maße unter Bildung tiefblau gefärbter Komplexverbindungen auf, wie die Theorie es verlangte. Die entstehenden Cuprikomplexverbindungen konnten aber ebenso

[11]) V. Meyer, Berichte 2 (1869) 186.
[12]) Annalen 337, 102.

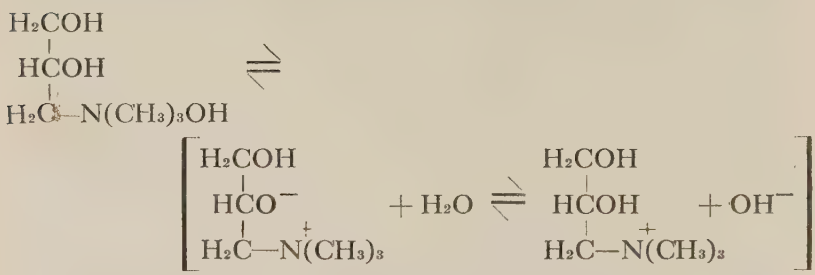
wenig wie die freien Basen isoliert werden, sodaß sich über ihre Zusammensetzung bzw. ihre basischen Eigenschaften nichts aussagen ließ.

Auf Veranlassung von Herrn Professor W. Traube habe ich nun versucht, durch Leitfähigkeitsbestimmungen eine Schwächung der Basizität durch Komplexbildung mit Kupfer bei den hier angeführten Verbindungen direkt nachzuweisen und damit die Richtigkeit der von W. Traube gemachten Annahme zu bestätigen. Besonders wichtig war dies bei den zuletzt genannten Basen, wie Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd, da hier im Gegensatz zu den erstgenannten Verbindungen die aufgestellte Theorie durch keine chemischen Tatsachen, wie Aenderung des Hydrolysengleichgewichts oder Fähigkeit zur Salzbildung belegt werden konnte.

Ganz allgemein besitzt eine stärkere Base eine größere Leitfähigkeit als eine schwächere. Wird also der basische Charakter einer Verbindung geschwächt, so muß ihre Leitfähigkeit sinken. Wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, ist dies bei den untersuchten Verbindungen, Guanylharnstoff, Biguanid, Methylbiguanid und Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd, bzw. bei deren Kupferkomplexverbindungen auch tatsächlich der Fall. Diese letzteren Verbindungen stellen eben nach obigen Ausführungen innere Salze mit einer sehr schwach sauren und einer stark basischen Gruppe dar. Sie befinden sich also in wässriger Lösung in einem Hydrolysengleichgewicht, auf der einen Seite inneres Salz oder Zwitterion, auf der anderen Seite durch Hydrolyse des inneren Salzes entstandenes Basenion. Mit dem überhaupt nicht dissoziierten Teil der Verbindung befinden sich die beiden Ionenarten in folgendem Gleichgewicht:

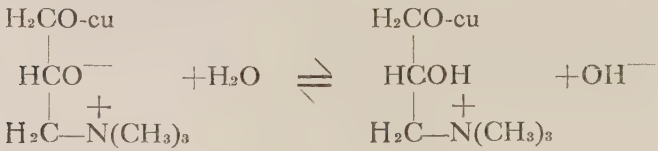


wobei R einen Guanidin- oder Harnstoffrest bedeutet, oder für Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd:

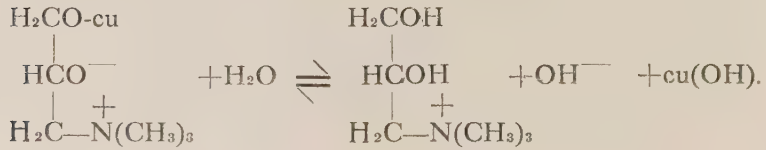


Nach dieser Formulierung ist, solange die Ammoniumgruppe stärker dissoziiert ist als die Imino- oder Carbonylgruppe, das äußere Gleichgewicht zwischen undissoziierten und überhaupt dissoziierten Molekülen nur abhängig von der Stärke der Dissoziation der Ammoniumgruppe, aber unabhängig von dem inneren Gleichgewicht zwischen Ammoniumionen und Zwitterionen. Bei Aenderungen des inneren Gleichgewichts wird also das äußere konstant bleiben, sodaß man das innere Gleichgewicht für sich betrachten kann. Tritt nun mit der Kupferkomplexbildung eine Aziditätserhöhung ein, so muß sich das Gleichgewicht zugunsten der Zwitterionenbildung verschieben, Ammonium- und Hydroxylionen, die allein an der Leitfähigkeit beteiligt sind, verschwinden, die Leitfähigkeit nimmt also ab.

Je nach der Beständigkeit des Kupferkomplexes sind bei dessen Bildung zwei Gleichgewichte möglich, beim Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd z. B.:



und



Diese Gleichgewichte sind nicht von der absoluten Größe der Basizität oder Azidität der ionenbildenden Gruppen abhängig, sondern nur von ihrem Verhältnis. Je stärker basisch eine Verbindung ist, desto weniger wird bei gleicher Aziditätserhöhung durch Komplexsalzbildung die Leitfähigkeit sinken. Die Leitfähigkeit muß also durch Kupferkomplexbildung bei Guanylharnstoff relativ stärker sinken als bei Biguanid, da letzteres eine stärkere Base ist. Die Tatsache, daß Kupferbiguanid im Gegensatz zu Kupferguanylharnstoff noch basisch wirkt, bestätigt diese Annahme, die auch mit den Leitfähigkeitsmessungen übereinstimmt. Vollkommen kann die Leitfähigkeit bei Komplexbildung nur dann verschwinden, wenn die damit verbundene Aziditätserhöhung so groß ist, daß die saure Gruppe ebenso stark dissoziiert ist wie die basische. In diesem Falle, der aber bei den ausgeführten Versuchen nicht beobachtet wurde, würde die Lösung neben undissoziierten Molekülen nur Zwitterionen enthalten.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Alkalisalzen vom Biuret und den Polyoxyverbindungen, nur daß hier die Zwitterionen durch je zwei entgegengesetzt geladene Ionen ersetzt werden. Wie bei den oben genannten Basen bestehen auch hier ein äußeres und ein inneres Gleichgewicht:

$$\begin{matrix}\text{Biuret}\\ +\\ \text{NaOH}\end{matrix} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix}\text{Biuret}\\ +\\ \text{Na}^+ + \text{OH}^-\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}(\text{Biuret})^-\\ +\\ \text{Na}^+\end{matrix} \quad + \text{H}_2\text{O}\right].$$

Auch hier wird das äußere Gleichgewicht nur von der Dissoziation des Natriumhydroxyds wesentlich abhängen, sodaß man das innere Gleichgewicht wieder für sich betrachten kann. Bei einer Lösung von Alkalibiuret wird das Gleichgewicht so liegen, daß der größte Teil des Biurets undissoziiert, das Alkali hingegen in Ionen gespalten ist. Bei Alkalicupribiuret wird aber das Gleichgewicht,

$$\begin{matrix}\text{cu-Biuret}\\ +\\ \text{Na}^+ + \text{OH}^-\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}(\text{cu-Biuret})^-\\ +\\ \text{Na}^+\end{matrix} \quad + \text{H}_2\text{O}$$

und daneben

$$\begin{matrix}\text{Biuret}\\ +\\ \text{Na}^+ + \text{OH}^-\end{matrix} \quad + \text{cu(OH)} \rightleftharpoons \begin{matrix}(\text{cu-Biuret})^-\\ +\\ \text{Na}^+\end{matrix} \quad + 2\text{H}_2\text{O},$$

zugunsten der Bildung von Cupribiuretionen verschoben sein, falls die Azidität gegenüber dem Biuret erhöht ist, ganz entsprechend der verstärkten Bildung von Zwitterionen bei den oben besprochenen Basen. Die Hydroxylionen werden also durch Cupribiuretionen ersetzt. Da die Beweglichkeit der Hydroxylionen wesentlich größer ist als die der Kupferbiuretionen, wird auch in diesem Falle die Leitfähigkeit sinken. Sie kann hier nie vollständig verschwinden, weil die durch Komplexbildung neu entstehenden Ionen im Gegensatz zu den Zwitterionen sich auch am Stromtransport beteiligen. Der Leitfähigkeitsabfall hat sein Maximum erreicht, wenn die Erhöhung der Azidität so groß ist, daß das entstehende Alkalikupferkomplexsalz nicht mehr hydrolysiert ist, die Lösung also keine Hydroxylionen mehr enthält.

Da die Polyoxyverbindungen wesentlich schwächer sauer sind als Biuret, brauchen sie zur Auflösung größerer Mengen Kupferhydroxyd einen Alkaliüberschuß. Der in solchen Lösungen gemessene Leitfähigkeitsabfall würde also wesentlich geringer als beim Biuret und deshalb auch nicht unbedingt beweisend sein, da in konzentrierteren Lösungen Leitfähigkeitsänderungen in geringem Grade auch durch Aenderung der Viskosität der Lösung, wie sie sicher beim Lösen von Kupferhydroxyd eintritt, verursacht werden können. Außerdem sind diese Lösungen alle mehr oder weniger autoxydabel. Es entstehen aus ihnen Substanzen, die die Leitfähigkeit möglicherweise stark beeinflussen. Daher wurden von diesen Verbindungen keine Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht, sondern die Erhöhung der Azidität durch Komplexbildung mit Kupfer am Beispiel des Mannits auf folgende Weise gezeigt.

Berthelot[13]) hatte festgestellt, daß von einer wässrigen Mannitlösung mehr Aetzkalk gelöst wird als von reinem Wasser. Dies ist sicher eine Folge der schwach sauren Eigenschaften des Mannits. Es wird sich eine salzartige Verbindung, Calciummannit, bilden, analog den Alkalimannitverbindungen in alkalischen Mannitlösungen. Wie diese müßte die Calciummannitverbindung imstande sein, Kupferhydroxyd aufzulösen. Wenn sich hierbei die sauren Eigenschaften des Mannits verstärken infolge der Bildung eines Calciumcuprimannitkomplexsalzes, müßte weiteres Calciumoxyd in Lösung gehen können.

---

[13]) Ann. Chim. Phys. [3] 40, 177.

Dies trifft auch tatsächlich zu, wie ich durch folgenden Versuch zeigen konnte.

Schüttelt man eine 0,22 molare Mannitlösung mit Calciumoxyd, so gehen auf ein Mol Mannit etwa 0,19 Mol Calciumoxyd in Lösung, während sich in reinem Wasser nur die Hälfte dieser Menge, etwa 0,02 Mol Calciumhydroxyd im Liter löst. Setzt man der Lösung des Mannits aber Kupferhydroxyd zu, so lösen sich unter sonst gleichen Bedingungen auf ein Mol Mannit 0,36 Mol Calciumoxyd und 0,20 Mol Kupferhydroxyd, also fast die doppelte Menge Calcium wie beim Versuch ohne Zusatz von Kupferhydroxyd.

Mit dem ja schwach sauren Biuret bildete sich in einem analogen Versuch sofort schwer lösliches Calciumcupribiuret. Der Versuch führte zu den im zweiten Teil der Arbeit beschriebenen, bisher unbekannten Erdalkaliverbindungen des Kupfer- und Nickelbiurets.

Leider war es nicht möglich, die Leitfähigkeitsbestimmungen bei den verschiedenen Verbindungen unter denselben Bedingungen durchzuführen.

So konnte die Kupferkomplexverbindung des Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyds überhaupt nicht isoliert werden. Da sich in verdünnter Lösung der Base nur wenig Kupferhydroxyd auflöst, mußten die Leitfähigkeitsbestimmungen in konzentrierten Lösungen vorgenommen werden. Dies erforderte die Herstellung von Leitfähigkeitsgefäßen mit großer Widerstandskapazität bei kleinem Flüssigkeitsvolumen, um mit geringen Substanzmengen auszukommen.

Cupriguanylharnstoff ist bei Zimmertemperatur so wenig löslich in Wasser, daß die Leitfähigkeitsbestimmungen bei höherer Temperatur durchgeführt werden mußten. Aber schon bei mäßiger Temperaturerhöhung ist die Komplexverbindung in Lösung nicht mehr längere Zeit beständig, sie zerfällt in Guanylharnstoff und Kupferhydroxyd bis zu einem Gleichgewichtszustand. Die Bestimmungen wurden deshalb nicht an einer wässrigen Lösung von Cupriguanylharnstoff, sondern an einer Lösung von Cupriguanylharnstoff in wässrigem Guanylharnstoff durchgeführt.

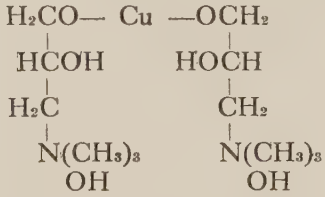
Auch Cupribiguanid und Cuprimethylbiguanid sind in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden daher in auf 40° erwärmten Lösungen ausgeführt. Im Gegensatz zum Cupriguanylharnstoff sind die

Kupferkomplexverbindungen des Biguanids und Methylbiguanids auch in heißen Lösungen beständig, sodaß ihre Leitfähigkeit direkt bestimmt werden konnte.

Das Ergebnis der Untersuchungen möchte ich hier anführen, die genaue Beschreibung der Versuche folgt im experimentellen Teil.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen von Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd und der mit Kupferhydroxyd gesättigten Base sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

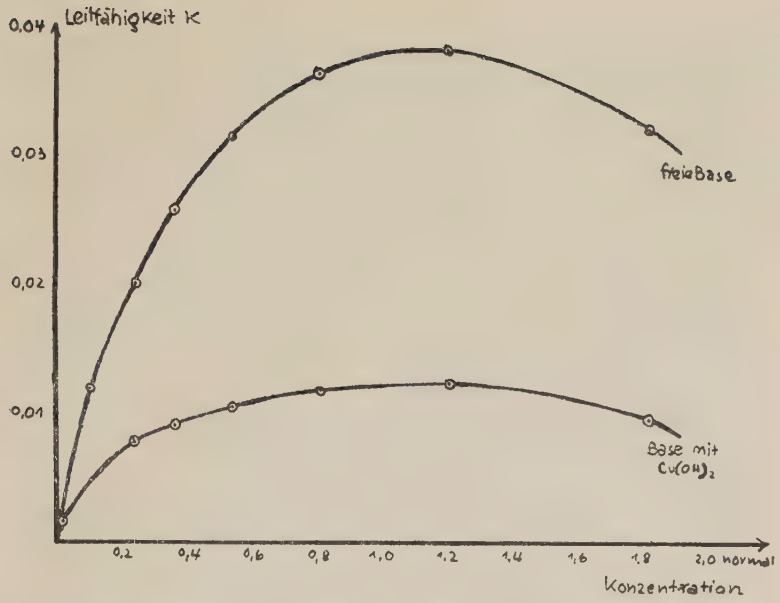
Unter $\varkappa_{16^0}$ sind die spezifischen Leitfähigkeiten bei 16°, unter „Abfall von $\varkappa$" das Sinken der Leitfähigkeit der Base durch Auflösung von Kupferhydroxyd in % der ursprünglichen Leitfähigkeit angegeben. Die letzte Spalte gibt auf Grund der Kupferbestimmungen in den einzelnen Lösungen an, wieviel % des Gesamtgehalts an Base an Kupfer gebunden sind unter der Annahme, daß ein Mol Kupfer sich mit zwei Mol Base etwa folgendermaßen verbindet:



Konzentration der Base	$\varkappa_{16^0}$ für freie Base	$\varkappa_{16^0}$ für Base + $Cu(OH)_2$	Abfall von $\varkappa$ in % um:	Durch Cu gebundene Base
1,829 n	0,03211	0,00949	70,5%	77%
1,220 n	0,03817	0,01194	68,7%	76%
0,811 n	0,03645	0,01188	67,4%	76%
0,541 n	0,03152	0,01047	66,8%	76%
0,360 n	0,02578	0,00906	64,9%	76%
0,240 n	0,02011	0,00778	61,3%	76%
0,292 n	0,025*)	0,014*)	44%*)	52%
0,100 n	0,01198	0,00986	17,7%	22%
0,010 n	0,001604	0,001436	10,2%	(6%)

*) nur ungenaue Bestimmung.

Nachstehende Zeichnung gibt obige Werte in graphischer Darstellung wieder



Zwei prinzipielle Fehler, die die obigen Messungen enthalten, möchte ich erwähnen. Beim Auflösen von lufttrockenem Kupferhydroxyd in der Base wird sich das Volumen der Lösung, wenn auch nur sehr wenig, ausdehnen. Die Konzentration der Base wird sich also etwas verringern. Ferner wird besonders in konzentrierteren Lösungen durch Auflösen von Kupferhydroxyd die Viskosität der Lösung sich vergrößern, wenn auch nicht in dem Maße, daß es sich durch geringere Beweglichkeit der Lösung beim Schütteln bemerkbar macht. Immerhin bewirken beide Umstände einen kleinen Abfall der Leitfähigkeit, der die quantitative Auswertung der Versuche beeinträchtigt.

Würde das eingangs als maßgebend für die vorliegenden Verhältnisse angesehene Gleichgewicht nicht richtig sein, so könnte man etwa annehmen, daß sich ein Gleichgewicht zwischen undissoziierter und dissoziierter Base einstellt, im wesentlichen unabhängig von den Mengen des gebildeten inneren Kupferkomplexsalzes. Dann müßte eine 1,829 normale, mit Kupferhydroxyd gesättigte Lösung der Base, die nach obiger Tabelle nur noch 24% nicht an Kupfer gebundene Base enthält, die Leitfähigkeit besitzen, die einer Lösung dieser nicht

gebundenen Base, also einer etwa 0,455 normalen Lösung zukommt. Die Leitfähigkeit würde also in einer 1,829 normalen Lösung bei Sättigung mit Kupferhydroxyd von 0,032 auf etwa 0,030 sinken, während sie in Wirklichkeit auf 0,009 fällt. So groß kann der durch die oben erwähnten Fehler entstehende Unterschied aber nicht sein. Hingegen läßt sich nach den der Untersuchung zugrunde gelegten Gleichgewichtsverhältnissen der quantitative Verlauf der Versuche besser erklären.

Nach ihnen müßte unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die gelöste Base vollständig dissoziiert ist und das gebildete Kupferkomplexzwitterion keine Leitfähigkeit mehr besitzt, der prozentuale Abfall der Leitfähigkeit mit dem Anteil der durch Kupferhydroxyd gebundenen Base übereinstimmen. Da aber die Base nicht vollständig dissoziiert ist, und auch die Volumenvergrößerung und erhöhte Viskosität der Lösung durch Auflösung von Kupferhydroxyd die Leitfähigkeit verringern, wird der Leitfähigkeitsabfall sogar noch größer sein als der Prozentsatz durch Kupferhydroxyd gebundener Base. Die Versuche zeigen aber ein umgekehrtes Verhältnis, woraus hervorgeht, daß bei Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd die Aziditätserhöhung durch Komplexbildung mit Kupfer nicht so groß ist, daß ein vollständiges Zwitterion entsteht. In dem gebildeten inneren Kupferkomplexsalz überwiegt noch immer die Basizität der Ammoniumgruppe, sodaß es noch als schwache Base wirkt.

Dies Ergebnis wurde durch die weiteren Untersuchungen an Guanylharnstoff und Biguanid bestätigt. Da hier in festem Zustand bekannte Verbindungen vorlagen, konnte die oben abgeleitete Tatsache bei ihnen direkt aus den Leitfähigkeitsbestimmungen abgelesen werden.

Wie schon erwähnt, mußten die Bestimmungen bei Guanylharnstoff, Biguanid und Methylbiguanid wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Kupferverbindungen in kaltem Wasser bei höherer Temperatur ausgeführt werden. Da Kupferguanylharnstoff in Lösung bei höherer Temperatur nur in Gegenwart von freiem Guanylharnstoff beständig ist, wurde die Leitfähigkeitsbestimmung so ausgeführt, daß zu einer bekannten Lösung von Gyuanylharnstoff, deren Leitfähigkeit gemessen wurde, einmal Guanylharnstoff, das andere Mal eine äquivalente Menge Kupferguanylharnstoff gegeben und der jeweilige Anstieg der Leitfähigkeit gemessen wurde. Aus meh-

reren Versuchen ergeben sich als Mittelwerte die in folgender Tabelle zusammengestellten Zahlen.

Als ein Mol Guanylharnstoff ist ebenso wie bei den folgenden Angaben über Biguanid und Methylbiguanid das Doppelmolekül, $(C_2N_4OH_6)_2$, genommen, da dies einem Mol Kupferguanylharnstoff, $(C_2N_4OH_5)_2Cu$, entspricht. $\varkappa$ ist die spezifische Leitfähigkeit in $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$. Die Bestimmungen wurden bei 40,4° durchgeführt.

Art der Lösung	$\varkappa_{40,4^0}$	Zunahme von $\varkappa$
0,0008 molare Base	$0{,}910 \cdot 10^{-4}$	
0,0016 „ „	$1{,}287 \cdot 10^{-4}$	$0{,}377 \cdot 10^{-4}$
0,0008 „ „ + 0,0008 Mol Cu-Verb.	$0{,}993 \cdot 10^{-4}$	$0{,}083 \cdot 10^{-4}$

Die Zunahme der Leitfähigkeit beträgt also bei Zugabe von Cupriguanylharnstoff nur 22% derjenigen bei Zugabe von freiem Guanylharnstoff.

Auch Kupferguanyharnstoff hat also noch schwach basischen Charakter, da die Leitfähigkeit bei Zusatz von Cupriguanylharnstoff zu einer Guanylharnstofflösung noch steigt. Die Basizität ist aber auf ein Viertel derjenigen der freien Base gesunken. Wie bekannt, ist das Kupferkomplexsalz trotz seiner hier festgestellten schwach basischen Natur nicht mehr imstande, mit Säuren Salze zu bilden. Dies liegt sicher an der Unbeständigkeit des Komplexes auch in schwach saurer Lösung. Uebereinstimmend mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen wurde beobachtet, daß eine ganz kurz auf etwa 40° erwärmte Lösung von Cupriguanylharnstoff Lackmuspapier schwach blau färbte, ohne daß eine Abscheidung von Kupferoxyd wahrgenommen werden konnte.

Bei Biguanid und Methylbiguanid konnte die Leitfähigkeit der Kupferverbindungen wegen ihrer Beständigkeit auch in heißeren Lösungen direkt bestimmt werden. Dagegen wurden die freien Basen wegen ihrer Hygroskopizität, Empfindlichkeit gegen Kohlensäure und Unbeständigkeit in wässriger Lösung nicht wie Guanylharnstoff direkt hergestellt, sondern kurz vor dem Versuch ihre Lösungen aus denen ihrer sauren Sulfate und ihrer Kupferverbindungen mittels genau entsprechender Mengen Barytwasser und Schwefelwasserstoffwasser freigemacht. Sicher birgt dieses Verfahren mannigfache technische

Fehlerquellen. Die auf den angegebenen zwei Wegen gewonnenen Lösungen stimmten aber in ihren Leitfähigkeiten gut überein, sodaß das Resultat, wenn es auch nicht sehr genau ist, doch ein richtiges Bild gibt.

Beim Biguanid wurden die Messungen mit verschiedenen Konzentrationen ausgeführt, da schwer festzustellen war, ob bei 37° eine 0,00166 molare Lösung von Kupferbiguanid nicht schon übersättigt sei. Bei größerer Verdünnung änderte sich aber das Ergebnis nicht wesentlich, wie die folgende Tabelle zeigt. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte mehrerer Messungen.

$\varkappa_{37^0}$ ist die spezifische Leitfähigkeit bei 37°. Die Zahlen der letzten Spalte zeigen den prozentualen Abfall der Leitfähigkeit von Biguanid bei Kupferkomplexsalzbildung bei den verschiedenen Konzentrationen.

Konzentration der Lösung	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{37^0}$ für		Abfall von $\varkappa$ auf:
	freie Base	Cu-Verbdg.	
0,00166 n	$0{,}513 \cdot 10^{-3}$	$0{,}243 \cdot 10^{-3}$	47,4%
0,00111 n	$0{,}337 \cdot 10^{-3}$	$0{,}137 \cdot 10^{-3}$	51,4%
0,00055 n	$0{,}176 \cdot 10^{-3}$	$0{,}106 \cdot 10^{-3}$	60,3%

Es zeigt sich, daß der Leitfähigkeitsabfall mit wachsender Verdünnung kleiner wird, eine Beobachtung, die schon bei den Leitfähigkeitsbestimmungen von Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd und dessen Kupferverbindung bei viel höheren Konzentrationen gemacht wurde. Vielleicht kann man diese Tatsache durch teilweisen Zerfall der Komplexverbindung bei größerer Verdünnung in fein zerteiltes, kolloides Kupferhydroxyd und freie Ammoniumbase erklären. Denn hierdurch würde die Hydroxylionenkonzentration wieder relativ vergrößert, die Leitfähigkeit würde also steigen. So fiel aus den Lösungen der allerdings viel unbeständigeren Kupferkomplexverbindung des Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyds, die durch Verdünnen konzentrierterer Lösungen gewonnen waren, Kupferhydroxyd wieder aus. Bei stark verdünnten Lösungen erfolgte die Ausscheidung sofort, bei weniger verdünnten Lösungen erst nach Tagen oder Wochen. Eine solche Abscheidung von Kupferhydroxyd oder Kupferoxyd konnte allerdings bei den sehr verdünnten Lösungen des Cupribiguanids, aus denen sich beim Abkühlen wieder Cupribi-

guanid ausschied, neben diesem nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

Trotz der Veränderlichkeit des Leitfähigkeitsabfalles mit dem Grad der Verdünnung läßt sich aus den Versuchen ersehen, daß Guanylharnstoff eine bedeutend schwächere Base ist als Biguanid, und dementsprechend auch der Leitfähigkeitsabfall durch Kupferkomplexsalzbildung beim Guanylharnstoff relativ größer ist als beim Biguanid.

Die Leitfähigkeitsbestimmung von Methylbiguanid wurde ebenso ausgeführt wie die des Biguanids. Wegen der etwas größeren Löslichkeit des Cuprimethylbiguanids gegenüber dem Cupribiguanid wurden die Messungen nur bei einer Konzentration, 0,00166 Mol pro Liter, ausgeführt. Die Versuchstemperatur betrug wieder 37°. Für Methylbiguanid ergab sich $\varkappa_{37^0} = 0{,}556 \cdot 10^{-3}$, für Cuprimethylbiguanid $\varkappa_{37^0} = 0{,}267 \cdot 10^{-3}$. Die Leitfähigkeit sinkt also durch Kupferkomplexsalzbildung auf 48% des ursprünglichen Wertes.

Hiernach ist Methylbiguanid als Base etwas stärker als Biguanid, der Abfall der Leitfähigkeit ist bei diesen Verbindungen fast derselbe.

Da Kaliumcupribiuret leicht löslich in Wasser ist, wurde die Leitfähigkeit folgender drei äquivalenter Lösungen gemessen:

1. 0,1 n KOH,
2. 0,1 n KOH + 0,1 m Biuret,
3. 0,05 m Kaliumcupribiuret.

Im Mittel ergaben die Bestimmungen bei 15,65°:

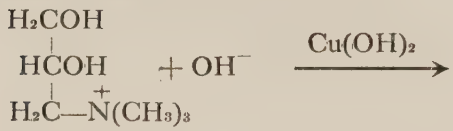
Lösung	$\varkappa_{15{,}65^0}$	Abfall von $\varkappa$ gegen $\varkappa$ KOH
0,1 n KOH	0,0199	
0,1 n KOH + 0,1 m Biuret	0,0158	— 0,0041
0,05 m Kaliumcupribiuret	0,0087	— 0,0112

Die Leitfähigkeit des Kaliumbiurets beträgt demnach 80%, die des Kaliumcupribiurets nur 44% derjenigen des reinen Kaliumhydroxyds.

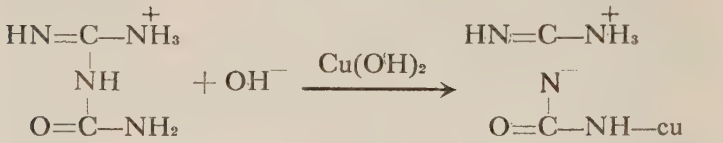
Auch dieses Ergebnis bestätigt vollauf die gemachten Annahmen und läßt, wie ich glaube, keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit der von W. Traube gegebenen Erklärung über die Bildung alkalischer Kupferoxydlösungen.

W. Traube[5]) stellte seinerzeit Formeln für die einzelnen hier behandelten Komplexverbindungen auf. Diese liegen zum Teil den obigen Gleichgewichtsbetrachtungen zugrunde. Sie seien hier, unter Außerachtlassung des Gleichgewichtes, in dem sich die Verbindungen in Lösung befinden, in ihrer Zwitterionenform angeführt.

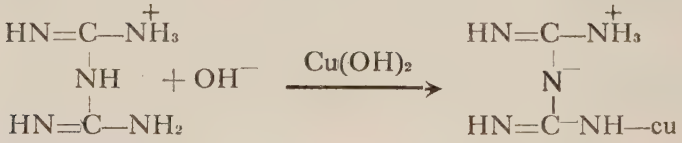
Trimethyldioxypropyl-ammoniumhydroxyd → **Kupferverbindung desselben**



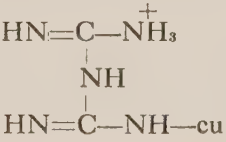
Guanylharnstoff → **Cupriguanylharnstoff**



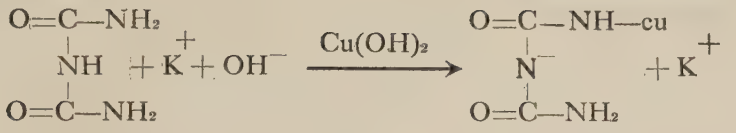
Biguanid → **Cupribiguanid**



Beim Cupribiguanid ist aber die basische Gruppe immer noch viel stärker als die saure Iminogruppe, sodaß hier das Gleichgewicht mehr als beim Guanylharnstoff, wie schon weiter oben erwähnt, nach der Seite des hydrolysierten Salzes:

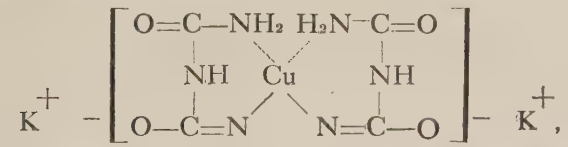


Biuretkalium **Cupribiuretkalium**

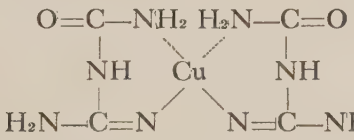


Qualitativ und quantitativ stehen diese Formeln durchaus mit den Ergebnissen meiner Versuche im Einklang.

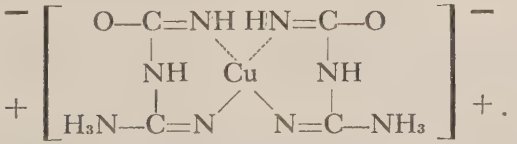
Auch die nach den Pfeifferschen Theorien aufgestellten Formeln für Biuret, Biguanid und Guanylharnstoff können, wenigstens in qualitativer Hinsicht, zur Erläuterung der Erhöhung der Azidität durch Kupferkomplexbildung herangezogen werden. So geben Ley und Werner[14]) für Kupferbiuret folgende Formel an:



während Tschugajeff[15]) bereits einige Jahre früher Kupferguanylharnstoff wie folgt formulierte:



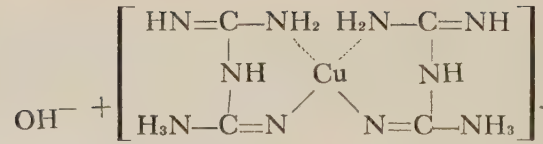
Diese Formel könnte man im Sinne der hier angestellten Betrachtungen etwa so variieren:



Ganz analog läßt sich Biguanid etwa folgendermaßen formulieren:

---

[14]) Berichte 46 (1913) 4043.
[15]) Berichte 40 (1907) 1975.



Nicht unerwähnt lassen möchte ich, daß die letzteren Formeln für Biguanidkupfer und Cupriguanylharnstoff von K. H. Slotta und R. Tschesche[16]) auf Grund ihrer Versuche abgelehnt werden.

Die Erhöhung der Azidität der untersuchten Verbindungen ist aber keine spezifische Eigenschaft des Kupfers. Einmal geht dies daraus hervor, daß das Kupfer in anderen Komplexverbindungen wie Kupferäthylendiamin und Kupferoxydammoniak eine sehr starke, gerade entgegengesetzte Wirkung hat wie in den bisher behandelten Verbindungen. So steigt die Leitfähigkeit einer 2,4 molaren Aethylendiaminlösung durch Sättigen mit Kupferhydroxyd auf das 177 fache des ursprünglichen Betrages, die Leitfähigkeit einer 4,76 molaren Ammoniaklösung beim Sättigen mit Kupferhydroxyd auf das 10 fache, obwohl in dieser Lösung nur 10% des vorhandenen Ammoniaks an das gelöste Kupfer gebunden waren.

Zum andern Mal spricht gegen die Annahme, daß die Erhöhung der Azidität durch Komplexbildung eine spezifische Eigenschaft des Kupfers sei, die Existenz vieler, den hier besprochenen Kupferkomplexverbindungen vollständig analogen Komplexverbindungen anderer Metallhydroxyde. So bildet Nickelhydroxyd mit Guanylharnstoff, Biguanid, Methylbiguanid und Biuret Verbindungen, die vollständig den entsprechenden Kupferverbindungen gleichen. Diese Verbindungen waren zum Teil bekannt, einige habe ich neu dargestellt und im zweiten Teil meiner Arbeit beschrieben. Von den Nickelbiuretverbindungen abgesehen, sind die hier angeführten Nickelverbindungen noch schwerer löslich als die analogen Kupferverbindungen. Am leichtesten löslich ist von ihnen das Nickelmethylbiguanid, dessen Leitfähigkeit ich zu bestimmen versuchte. Für eine 0,00083 molare Lösung von Nickelmethylbiguanid ergab sich $\varkappa_{37^0} = 0{,}103 \cdot 10^{-3}$ gegen-

[16]) Berichte 62 (1929) 1390.

über $\varkappa_{37^0} = 0{,}272 \cdot 10^{-3}$ für freies Methylbiguanid. Das Nickelmethylbiguanid war bei diesem Versuch nicht vollständig in Lösung gegangen. Da es aber in verdünnteren Lösungen sich ebenfalls nicht ganz klar löste, begnügte ich mich mit diesem Versuch, der immerhin zeigt, daß Nickel sich ähnlich wie Kupfer verhält.

Auch in Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd lösen sich viele Metallhydroxyde ähnlich wie Kupferhydroxyd auf, so Eisen-, Aluminium-, Nickel-, Kobalt- und Antimonhydroxyd. Im Gegensatz zu der Lösung von Kupferhydroxyd sind diese Metallhydroxyde nicht alle vollständig zu Komplexen mit der Base verbunden, sondern zum Teil in kolloider Form gelöst. Näher untersucht wurde von diesen Lösungen die des Eisenhydroxyds. Einige Leitfähigkeitsbestimmungen der Lösung von Eisenhydroxyd in der Base seien zum Vergleich mit den bisherigen Leitfähigkeitsbestimmungen angeführt.

Wie noch unveröffentlichte Versuche gezeigt haben, ist nur ein sehr kleiner Teil des gelösten Eisenhydroxyds mit der Base zu einem komplexen inneren Salz verbunden. Der Leitfähigkeitsabfall müßte also bei einer Lösung von Eisenhydroxyd in der Base viel kleiner sein als bei einer Lösung von Kupferhydroxyd. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Messungen bestätigen diese Annahme.

Konzentration der Base	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{16^0}$ für		
	freie Base	Base + $Fe(OH)_3$	Base + $Cu(OH)_2$
0,659 n	0,0343	0,0254	0,0112
1,085 n	0,0381	0,0295	0,0120
1,550 n	0,0363	0,0309	0,0110

Den Vergleich zwischen der auf ein Mol Base gelösten Menge Eisenhydroxyd und dem relativen Leitfähigkeitsabfall bringt die folgende Tabelle.

Konzentration der Base	Mol $Fe(OH)_3$ auf ein Mol Base	Abfall von $\varkappa$ in %
0,659 n	1,22	26%
1,085 n	0,348	23%
1,550 n	0,097	15%

Da in diesen Lösungen etwa 0,05 Mol Eisenhydroxyd auf ein Mol Base in komplexer Form gelöst ist, müßte die Leitfähigkeit um 15% sinken, wenn man annimmt, daß sich ein Mol Eisenhydroxyd mit drei Mol Base zu einer Komplexverbindung vereinigt. Daß der Abfall bei den sehr viel kolloides Eisenhydroxyd enthaltenden Lösungen größer ist, zeigt deutlich den Einfluß der Viskosität der Lösung auf ihre Leitfähigkeit, denn schon die mittlere wie besonders die erste der eben angeführten Lösungen waren deutlich dickflüssiger als die Lösung der freien Base.

Experimenteller Teil.

Erhöhung der Löslichkeit von Aetzkalk in wässriger Mannitlösung durch Zusatz von Kupferhydroxyd.

Je 0,5 g Calciumoxyd wurden mit

1. 50 cm³ Wasser,
2. einer Lösung von 2 g Mannit in 50 cm³ Wasser,
3. derselben Lösung unter Zusatz von Kupferhydroxyd

mehrere Stunden geschüttelt. Die Lösungen wurden über Nacht stehen gelassen, von ungelöstem Calciumoxyd und Kupferhydroxyd abzentrifugiert und in Gegenwart von Phenolphthalein mit 0,1 n Salzsäure titriert.

Je 5 cm³ der Lösung	1	verbrauchten	2,00 1,98	cm³ 0,1 n HCl
„	2	„	4,09 4,09	„
„	3	„	7,79 7,89	„

Aus 10 cm³ der Lösung 3 schieden sich bei der Elektrolyse 0,0275 g Cu ab.

Es lösen sich also

1. in Wasser	0,0199	mol/1 CaO
2. in 0,22 molarer Mannitlösung	0,0409	„ „
3. in 0,22 molarer Mannitlösung in Gegenwart von $Cu(OH)_2$	0,0784 und 0,0432	„ „ „ $Cu(OH)_2$.

Versuche mit Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd.

Darstellung. Nach Hartmann[1]) wurde das Chlorid der Base dargestellt durch 6 stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen α-Monochlorhydrin und Trimethylamin auf 100°. Statt auf dem Wasserbad wurde das Reaktionsgemisch bei etwa 25—30° im Vakuum eingedampft, wobei sich meistens statt des von Hartmann erhaltenen Sirups gleich eine gelblichweiße Kristallmasse bildete. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol und Trocknen im evakuierten Exsikkator über konz. Schwefelsäure konnte die stark hygroskopische Substanz in genügender Reinheit in bis zu 74%iger Ausbeute erhalten werden. Aus den alkoholischen Mutterlaugen ließ sich durch Fällen mit Aether das noch in ihnen gelöste Chlorid gewinnen.

Analyse: 0,2644 g = 15,59 cm³ 0,1 n $AgNO_3$
Für $CH_2(OH)CH(OH)CH_2{\cdot}N(CH_3)_3 \cdot Cl$:
ber. 20,94% Cl
gef. 20,91% Cl.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorids wurde durch Schütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd die wässrige Lösung der freien Base gewonnen. War das Chlorid nicht ganz rein, so wurde beim Schütteln mit Silberoxyd dieses leicht teilweise zu Silber reduziert. Außerdem gelang es in diesen Fällen nur bei Anwendung eines großen Silberoxydüberschusses, die Lösung der Base vollständig von Chlor zu befreien. Aus Lösungen mehrmals umkristallisierten und gut getrockneten Trimethyldioxypropylammoniumchlorids wurde die Lösung der Base durch Schütteln mit Silberoxyd ohne Mühe chlorfrei erhalten.

Auf diesem Wege wurden bis 0,613 normale Lösungen der Base hergestellt. Konzentriertere Lösungen wurden durch Eindunsten über konz. Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator gewonnen. Versuche, durch weiteres Eindunsten die wasserfreie Base zu isolieren, führten nur zu einer gelatinösen, in Wasser vollständig löslichen, hygroskopischen Masse, Kristallisation konnte nicht beobachtet werden.

Löslichkeit von Kupferhydroxyd in Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd. Für

[1]) Annalen 337, 102.

alle Versuche wurde ein aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung mit Natronlauge in der Kälte gefälltes, sehr gut ausgewaschenes und auf Ton getrocknetes, hellblaues Kupferhydroxyd verwandt.

Lösungen der Base in verschiedener Konzentration wurden mit diesem Kupferhydroxyd mehrere Stunden geschüttelt und nach Abzentrifugieren des ungelösten Kupferhydroxyds der Kupfergehalt der Lösungen auf elektrolytischem Wege bestimmt. Lösungen, die nicht selbst mit Kupferhydroxyd geschüttelt, sondern durch Verdünnen konzentrierterer, kupferhydroxydhaltiger Lösungen hergestellt wurden, sind in folgender Tabelle mit *) gekennzeichnet.

Lösung der Base	Elektrolytische Cu-Bestimmung	Atome Cu auf ein Mol Base
0,01 n	0,0005 g Cu in 25 cm^3	0,03
0,10 n	0,0173 g Cu in 25 cm^3	0,109
0,29 n	0,0484 g Cu in 10 cm^3	0,261
0,24 n*)	0,0117 g Cu in 2 cm^3	0,383
0,81 n*)	0,0395 g Cu in 2 cm^3	0,384
1,22 n*)	0,0593 g Cu in 2 cm^3	0,382
1,83 n	0,0896 g Cu in 2 cm^3	0,385

Es zeigt sich, daß die Verdünnung konzentrierterer, mit Kupferhydroxyd gesättigter Lösungen zu kupferreicheren Lösungen von bestimmtem Basengehalt führt als direktes Sättigen dieser Lösungen mit Kupferhydroxyd. Die durch Verdünnen dargestellten Lösungen sind aber übersättigt und scheiden nach längerem Stehen Kupferhydroxyd ab, wie bei allen so erhaltenen Lösungen beobachtet wurde. Die wirkliche Löslichkeit von Kupferhydroxyd in der Base zeigen also nur die Lösungen, die nicht durch Verdünnen, sondern durch Schütteln mit Kupferhydroxyd hergestellt wurden.

Leitfähigkeitsabfall von wässrigen Trimethyldioxypropylammoniumhydroxydlösungen bei Sättigung mit Kupferhydroxyd. Neben der Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen der Base wurde die Leitfähigkeit der oben beschriebenen, mit Kupferhydroxyd gesättigten Lösungen bestimmt.

Alle Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der bekannten Methode von Wheatstone-Kirchhoff mit Wheatstone'scher

Brücke, Stöpselrheostat und Telefon als Nullinstrument ausgeführt. Als Wechselstromquelle diente ein Induktorium, das von einem Akkumulator gespeist wurde. Die Leitfähigkeit der verdünnteren Lösungen wurde in einem üblichen Leitfähigkeitsgefäß mit platinierten Platinelektroden von 2 cm Durchmesser und 0,6 cm gegenseitigem Abstand gemessen. Für konzentriertere Lösungen war aber die Widerstandskapazität des Gefäßes und demgemäß der gemessene Widerstand für genaue Bestimmungen zu klein. Um bei den Messungen mit möglichst wenig Substanz auszukommen, wurden U-Rohre von 1,2 cm Durchmesser hergestellt, deren mittlerer Teil zu einer Kapillare von etwa 3 mm Durchmesser ausgezogen war. In die Schenkel des U-Rohres wurden kleine, ebenfalls platinierte, scheibenförmige Platinelektroden eingeführt und auf angebrachte Marken eingestellt. Diese Leitfähigkeitsgefäße konnten mit jeder gewünschten Widerstandskapazität hergestellt werden. Da bei ihnen wegen des geringen Durchmessers des mittleren Teiles des U-Rohres die Widerstandskapazität von Formveränderungen des Gefäßes abhängig ist, war zu erwarten, daß die geringe Ausdehnung des Glases mit steigender Temperatur die Widerstandskapazität des Gefäßes ändert. In dem Temperaturbereich von 0°—25° war dies aber, wie Leitfähigkeitsmessungen an 0,1 normaler Kaliumchloridlösung zeigten, nicht der Fall. Die bei verschiedenen Temperaturen berechneten Widerstandskapazitäten ließen keine Aenderung derselben mit der Temperatur erkennen. Die durchschnittliche Abweichung von dem berechneten Mittelwert war bei 20 Bestimmungen zwischen 0° und 25° nur ± 0,25%. Da der Widerstand der Flüssigkeitssäule hauptsächlich durch den geringen Querschnitt des Verbindungsteiles der Schenkel bedingt ist, hat auch eine merkliche Verschiebung der Elektroden nur sehr geringen Einfluß auf die Aenderung des gemessenen Widerstandes. Das Einstellen der Elektroden auf die an den Glaswänden angebrachten Marken läßt sich ohne Mühe so genau vornehmen, daß die durch nicht ganz exakte Elektrodeneinstellung verursachten Abweichungen des gemessenen Widerstandes unter ± 0,1% liegen.

Die Widerstandskapazität der benutzten Gefäße wurde aus der in ihnen gemessenen Leitfähigkeit von 0,1 und 0,01 normaler Kaliumchloridlösung und aus der den Tabellen

von Landolt-Biörnstein entnommenen spezifischen Leitfähigkeit dieser Lösungen berechnet.

In allen folgenden Tabellen sind

t	die Versuchstemperatur,
R	der gemessene Widerstand der Lösung in Ohm,
$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$	die sich aus dem reziproken Wert des Widerstandes R durch Abzug der gefundenen Leitfähigkeit des verwendeten Wassers ergebende Leitfähigkeit des gelösten Stoffes,
C	die Widerstandskapazität des benutzten Leitfähigkeitsgefäßes und
$\varkappa$	die spezifische Leitfähigkeit in $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen von Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd und den entsprechenden, Kupferhydroxyd enthaltenden Lösungen.

Lösung	t	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$
Gefäß 1. C = 0,1226			
H_2O	16,0°	21830	0,00005
freie Base			
0,010 n	16,0°	76,08	0,01309
	15,5°	77,42	0,01287
0,100 n	16,0°	10,22	0,09778
	16,0°	10,24	0,09758
0,290 n	16,0°	≈ 5	≈0,2
Base mit $Cu(OH)_2$			
0,010 n	16,0°	85,00	0,01171
0,100 n	16,0°	12,42	0,08055
	15,5°	12,65	0,07900
0,290 n	16,0°	≈ 8,8	≈0,114
Gefäß 2. C = 25,18			
freie Base			
0,360 n	16,10°	973,9	0,001027
0,541 n	15,95°	801,6	0,001248
0,811 n	16,03°	690,0	0,001449
1,220 n	16,10°	657,4	0,001521
1,829 n	19,80°	682,7	0,001465
Base mit $Cu(OH)_2$			
0,240 n	16,15°	3219	0,000310
	16,15°	3213	0,000311
0,360 n	15,80°	2789	0,000358
	15,95°	2783	0,000359
0,541 n	16,00°	2395	0,000417
	15,85°	2419	0,000413
0,811 n	16,00°	2121	0,000471
	16,10°	2109	0,000474
1,220 n	16,03°	2113	0,000473
	16,55°	2058	0,000485
1,829 n	16,35°	2631	0,000380
	16,50°	2590	0,000386

Da die Temperatur nicht bei allen Messungen genau 16° betrug, wurde in einem weiteren Versuch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Base von der Temperatur bestimmt,

um die oben gewonnenen Leitfähigkeitswerte auf 16° reduzieren zu können.

Lösung	t	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$
Gefäß 3. C = 17,91 freie Base			
1,829 n	13,41°	613,7	0,001629
	15,99°	558,9	0,001789
	17,78°	524,2	0,001908
	19,52°	492,9	0,002028
0,240 n	14,02°	957,6	0,001044
	15,56°	913,6	0,001094
	16,00°	890,0	0,001123
	17,42°	853,4	0,001171

Durch Interpolieren der hier für die Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur gefundenen Werte ergeben sich Faktoren zur Korrektur der oben wiedergegebenen Messungen auf eine Versuchstemperatur von 16°. Die sich aus der gefundenen Leitfähigkeit durch Multiplikation mit der Widerstandskapazität des benutzten Gefäßes ergebende und auf 16° reduzierte spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ gibt nachstehende Tabelle wieder.

Konzentration der Lösung	Spez. Leitf. $\varkappa_{16^0}$ in $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ für	
	freie Base	Base mit $Cu(OH)_2$
0,010 n	0,001605	0,001436
	0,001603	
0,100 n	0,01199	0,009875
	0,01196	0,009843
0,240 n	0,02011	0,00777
		0,00779
0,360 n	0,02578	0,00907
		0,00905
0,541 n	0,03152	0,01050
		0,01045
0,811 n	0,03645	0,01186
		0,01190
1,220 n	0,03817	0,01190
		0,01198
1,829 n	0,03216	0,00944
	0,03205	0,00953

Die zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Messungen an gleichen Lösungen stimmen hiernach gut überein.

Leitfähigkeit von Eisenhydroxydlösungen in Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd. Drei verschieden konzentrierte Lösungen von Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd wurden mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd geschüttelt. Die beiden konzentrierteren Lösungen wurden nicht vollständig mit Eisenhydroxyd gesättigt, da sich sonst zu viskose Lösungen gebildet hätten. Der Basengehalt der Lösungen wurde azidimetrisch in Gegenwart von Phenolphthalein, der Eisengehalt jodometrisch bestimmt.

Lösung	Mol Base im Liter	Atome Fe auf 1 Mol Base
1.	0,659 m	1,22
2.	1,085 m	0,348
3.	1,550 m	0,097

Die bei nicht ganz konstanter Temperatur ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen wurden, um sie mit denen der freien Base vergleichen zu können, auf 16° umgerechnet.

Lsg.	t	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$	Spez. Leitf. × für	
				t^0	16° ber.
1.	15,64°	713	0,001401	0,02510	0,02540
2.	16,33°	600	0,001665	0,02982	0,02946
3.	16,18°	574,5	0,001738	0,03114	0,03092

Versuche mit der aus Mannit dargestellten Bis-trimethylammoniumbase.

Das Chlorid der von W. Traube und F. Kuhbier[2]) bereits kurz erwähnten Base wurde analog dem Trimethyldioxypropylammoniumchlorid aus Mannitdichlorhydrin und Trimethylamin dargestellt.

Mannitdichlorhydrin wurde nach Siwolobow[3]) durch 20 stündiges Erhitzen von einem Teil Mannit mit 20 Teilen

[2]) Berichte 63 (1930) 2094.
[3]) Annalen 233, 369.

rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 105—107° gewonnen. Das Reaktionsgemisch wurde eingedampft, die in der Kälte sich bildenden Kristalle abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die Ausbeute war sehr schlecht, etwa 12%, der Schmelzpunkt des gewonnenen Produktes war unkorrigiert 172°. Siwolobow gibt 174° an.

Analyse: 0,0509 g = 0,0677 g AgCl
Für $C_6O_4H_{12}Cl_2$ ber. 32,39% Cl,
gef. 32,90% Cl.

Zur Darstellung des Chlorids der zu untersuchenden Base wurden 13 g dieses Mannitdichlorhydrins mit 180 cm³ einer absolut alkoholischen, 4%igen Trimethylaminlösung in Druckflaschen 6 Stunden im Wasserbad auf 100° gehalten. Beim Erkalten fiel das Chlorid in schönen Kristallen aus, die nach dem Absaugen im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 13 g, also 65% der theoretischen Ausbeute. Die Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit Alkohol wieder ausgefällt und auf Ton getrocknet.

Analyse: 0,1745 g = 10,18 cm³ 0,1 n $AgNO_3$
0,1221 g = 8,70 cm³ N_2 bei 18° u. 761,5 mm Hg
Für $C_6H_8(OH)_4(N(CH_3)_3Cl)_2$
ber. 21.03% Cl_2 und 8,31% N_2.
gef. 20,69% Cl_2 und 8,22% N_2.

Die wässrige Lösung der freien Base wurde aus der Lösung des Chlorids durch Schütteln mit Silberoxyd gewonnen. Die freie Base, die wie das Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyd nicht isoliert werden konnte, zersetzt sich aber teilweise in Gegenwart von überschüssigem Silberoxyd rasch. Deswegen wurden nur etwa 90% des gelösten Chlorids mit der berechneten Menge Silberoxyd umgesetzt. So wurde eine Lösung erhalten, die in Bezug auf freie Base 0,596 normal, also 0,298 molar, in Bezug auf Chlorid 0,048 molar war. Diese Lösung wurde mehrere Stunden mit Kupferhydroxyd geschüttelt und von ungelöstem Kupferhydroxyd getrennt. 2 cm³ der Lösung enthielten nach der elektrolytischen Bestimmung 0,0471 g Cu, wie mehrere Analysen übereinstimmend ergaben. Ein Mol Base hat also 1,24 Mol Kupferhydroxyd gelöst. Wäre die entstehende Kupferkomplexver-

bindung derjenigen des Trimethyldioxypropylammoniumhydroxyds analog zusammengesetzt, so dürfte sich auf ein Mol Base höchstens ein Mol Kupferhydroxyd lösen. Die Lösung enthält also vielleicht eine anders zusammengesetzte Kupferverbindung oder kolloid gelöstes Kupferhydroxyd. Da sie außerdem noch in Bezug auf Chorionen fast 0,1 normal war, wurden von ihr keine Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht.

Versuche mit Guanylharnstoff.

Darstellung. Guanylharnstoffchlorhydrat wurde nach den Angaben von V. Schenk[4]) dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Dicyandiamid. Das bei Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoff nach Abkühlung ausfallende Guanylharnstoffchlorhydrat wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Aetzkali getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol und Trocknen wurde der Chlorgehalt titrimetrisch bestimmt.

0,0772 g = 5,58 cm³ 0,1 n $AgNO_3$.
Für $C_2ON_4H_6 \cdot HCl$ ber. 25,59% Cl,
gef. 25,63% Cl.

Aus der Lösung des Chlorhydrates wurde eine Lösung des freien Guanylharnstoffs durch Schütteln mit einem Ueberschuß von Silberoxyd gewonnen und so eine vollkommen chlorfreie, 0,32 normale Lösung von Guanylharnstoff hergestellt.

Darstellung von Cupriguanylharnstoff. Die Kupferverbindung des Guanylharnstoffs, $(C_2ON_4H_5)_2Cu$, wurde nach Baumann[5]) durch Versetzen einer Lösung von Guanylharnstoffchlorhydrat mit der äquivalenten Menge Kupfersulfat und einem Ueberschuß von Alkali dargestellt. Im Gegensatz zu den Angaben von Baumann ließ sich die in rosenroten, kleinen Kristallen ausfallende Verbindung nicht aus heißem Wasser umkristallisieren. In heißer wässriger Lösung zerfiel sie unter Abscheidung von Kupferoxyd. Wurde der Lösung freier Guanylharnstoff oder auch Alkali zuge-

[4]) Dissertation, Berlin 1929, Seite 24.
[5]) Berichte 7 (1874) 446.

setzt, so fiel beim Erhitzen der Lösung des Kupferguanylharnstoffs kein Kupferoxyd aus. Die Verbindung wurde daher aus heißer, Guanylharnstoff enthaltender Lösung umkristallisiert.

Analyse der lufttrockenen Substanz:
0,1837 g = 0,0385 g Cu
Für $(C_2N_4OH_5)_2Cu \cdot 2H_2O$ ber. 21,07% Cu
gef. 20,96% Cu

Leitfähigkeit von Guanylharnstoff und Cupriguanylharnstoff. Da sich bei 16° nur sehr wenig Kupferguanylharnstoff in Wasser löst, sollten die Leitfähigbeitsbestimmungen, um mit größeren Konzentrationen von Kupferguanylharnstoff arbeiten zu können, bei höherer Temperatur ausgeführt werden. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Kupferguanylharnstoffs in heißen wässrigen Lösungen wurden die Bestimmungen, wie schon erwähnt, so ausgeführt, daß zu einer Guanylharnstofflösung mit bekannter Leitfähigkeit einmal Guanylharnstoff, das andere Mal die äquivalente Menge der Kupferverbindung gegeben wurde. Ein Unterschied der Leitfähigkeit von Kupferguanylharnstoff und freiem Guanylharnstoff muß sich durch verschieden starken Anstieg der Leitfähigkeit der ursprünglichen Lösung beim Versetzen mit Guanylharnstoff bezw. Kupferguanylharnstoff zeigen.

Versuche bei 95°, bis herunter zu 70° führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, schon die Leitfähigkeit von reinem Wasser stieg mit der Zeit bei diesen Temperaturen wohl infolge Auflösung von Glas aus den Gefäßwänden stark an. Die Versuche wurden daher bei 40° ausgeführt, wo der Wert der Leitfähigkeit bereits längere Zeit ziemlich konstant blieb.

Es wurde die spezifische Leitfähigkeit der nachstehenden drei Lösungen bestimmt.

Lösung 1. 0,5 cm³ der 0,32 normalen, also 0,16 molaren*) Guanylharnstofflösung wurden auf 100 cm³ verdünnt. Die Lösung enthielt also 0,0008 Mol Guanylharnstoff.

Lösung 2. 1 cm³ der 0,16 molaren Guanylharnstofflösung wurde auf 100 cm³ verdünnt, die Lösung enthielt also 0,0016 Mol Guanylharnstoff.

---

*) 1 Mol Guanylharnstoff ist hier das Doppelmolekül $(C_2N_4OH_6)_2$ (vergl. Seite 19).

Lösung 3. In 100 cm³ der Lösung 1 wurden 0,0242 g Kupferguanylharnstoff unter Erwärmen aufgelöst.

Die Lösung war in Bezug auf Guanylharnstoff und Cupriguanylharnstoff je 0,0008 molar.

In nachstehender Tabelle sind zwei Versuche angeführt, die zu verschiedener Zeit mit jeweils neu hergestellten Lösungen ausgeführt wurden.

Um Cupriguanylharnstoff schneller in Lösung zu bringen, wurden beim ersten Versuch alle Lösungen kurze Zeit auf 60°, beim zweiten auf 65° erwärmt. In jeder Versuchsreihe wurden alle Lösungen gleichmäßig behandelt. Die Ergebnisse der beiden Versuche stimmen nach Abzug der von der Höhe der Erwärmung abhängigen und daher für die beiden Versuche verschiedenen Leitfähigkeit des Lösungsmittels gut überein.

Lösung	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$	Spez. Leitf. $\varkappa$	Zunahme von $\varkappa$ gegen Lösung 1
Versuch 1. t = 40,4° C = 0,1226				
H_2O	28 460	0,000035		
1.	1 292	0,000739	$0{,}906 \cdot 10^{-4}$	
2.	934	0,001036	$1{,}270 \cdot 10^{-4}$	$0{,}364 \cdot 10^{-4}$
3.	1 186	0,000808	$0{,}991 \cdot 10^{-4}$	$0{,}085 \cdot 10^{-4}$
Versuch 2. t = 40,5° C = 0,1226				
H_2O	20 440	0,000049		
1.	1 260	0,000745	$0{,}913 \cdot 10^{-4}$	
2.	899	0,001063	$1{,}303 \cdot 10^{-4}$	$0{,}390 \cdot 10^{-4}$
3.	1 163	0,000811	$0{,}994 \cdot 10^{-4}$	$0{,}081 \cdot 10^{-4}$

Versuche mit Biguanid.

Darstellung von Biguanidkupfersulfat. Biguanidkupfersulfat wurde nach dem von Rackmann[6]) angegebenen Verfahren dargestellt. Zwei Mol Dicyandiamid und ein Mol Kupfersulfat wurden in zwei Mol Ammoniak enthaltendem 10%igem, wässrigem Ammoniak gelöst. Diese Lösung wurde in Druckflaschen 8—10 Stunden in 10%iger, siedender Kochsalzlösung gehalten, wobei die Lösung zu einem kristallinen Brei von rotem Biguanidkupfersulfat erstarrte. Der

[6]) Annalen, 376, 170.

Kristallbrei wurde abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Die Stickstoffanalysen des aus dem vermeintlichen Biguanidkupfersulfat gewonnenen Biguanidkupfers, Biguanidsulfats und Biguanids zeigten aber, daß sich zum größten Teil aus dem Dicyandiamid nicht Biguanidkupfersulfat sondern Cupriguanylharnstoff gebildet hatte. Der Ammoniakgehalt der Lösung war also wohl zu klein, sodaß neben der Anlagerung von Ammoniak an Dicyandiamid zu Biguanid das Dicyandiamid hauptsächlich Wasser unter Bildung von Guanylharnstoff aufgenommen hatte. Dicyandiamid und Kupfersulfat wurden daher in überschüssigem 13%igem, wässrigem Ammoniak gelöst, im übrigen aber das oben angegebene Darstellungsverfahren eingehalten. Der entstandene, in manchen Fällen aus größeren Aggregaten bestehende Kristallbrei wurde abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und Wasser gut ausgewaschen und an der Luft auf Ton getrocknet. Nach Bamberger[7]) hat das Biguanidkupfersulfat die Zusammensetzung

$$Cu(C_2N_5H_6)_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O.$$

Analyse: 0,1733 g = 51,10 cm³ N_2 bei 22,3°, 765,5 mm Hg
0,0859 g = 25,55 cm³ N_2 bei 22,2°, 760,9 mm Hg
ber. 33,68% N_2
gef. 33,66%, 33,75% N_2.

Darstellung von Biguanidkupfer. Ein Mol Biguanidkupfersulfat wurde mit etwas mehr als zwei Mol Natronlauge in wässriger Lösung mehrere Stunden geschüttelt. Das entstandene Biguanidkupfer wurde unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Exsikkator über verdünnter Kalilauge getrocknet. Während das Biguanidkupfersulfat scharlachrot gefärbt ist, hat das Biguanidkupfer ziegelrote Farbe. Nach Herth[8]) enthält es in lufttrockenem Zustand zwei Mol Kristallwasser,

$$Cu(C_2H_6N_5)_2 + 2H_2O.$$

Analyse: 0,1070 g = 0,0278 g CuO
0,1099 g = 44,6 cm³ N_2 bei 22,5°, 760,2 mm Hg
ber. 21,21% Cu 46,73% N_2
gef. 20,76% Cu 45,90% N_2.

---

[7]) Berichte 25 (1892) 545.
[8]) Berichte 13 (1880) 1358.

Die Substanz enthält demnach etwas mehr Wasser, als obiger Formel entspricht. Das gefundene Verhältnis von Kupfer zu Stickstoff ist 1 : 10,04, es entspricht genau dem theoretischen Verhältnis 1 : 10.

Darstellung von saurem Biguanidsulfat. Ein Mol Biguanidkupfersulfat wurde mit etwas mehr als 2 Mol 15%iger Schwefelsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe des Komplexsalzes geschüttelt. Das ausgefallene saure Biguanidsulfat wurde abgesaugt, in kaltem Wasser gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Nach Herth[9]) hat es die Zusammensetzung

$$C_2N_5H_7 \cdot H_2SO_4 + H_2O.$$

Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,2021 g = 0,2147 g $BaSO_4$
0,1567 g = 43,5 cm^3 N_2 bei 19,5°, 761 mm Hg
ber. 45,16% H_2SO_4 32,25% N_2,
gef. 44,62% H_2SO_4 31,90% N_2.

Die Substanz enthält etwas mehr Wasser als oben angegeben. Das gefundene Verhältnis von Schwefelsäure zu Stickstoff ist 1 : 5,006, das theoretische Verhältnis ist 1 : 5.

Leitfähigkeit von Biguanid und Cupribiguanid. Es wurde die Leitfähigkeit folgender drei Lösungen bei verschiedener Konzentration gemessen.

1. Lösung von Kupferbiguanid. Dem aus der Analyse sich ergebenden Molekulargewicht für Kupferbiguanid, 305,7, entsprechend wurden zur Herstellung
einer 0,00166 molaren Lösung 0,1522 g,
einer 0,00111 molaren Lösung 0,1015 g und
einer 0,00055 molaren Lösung 0,0507 g Kupferbiguanid
in je 300 cm^3 Wasser durch kurzes Erwärmen auf 70° und Schütteln gelöst.

2. Lösung von Biguanid aus Kupferbiguanid. Zur Herstellung der den obigen Kupferbiguanidlösungen äquivalenten Lösungen von Biguanid wurden die unter 1. angegebenen Mengen von Kupferbiguanid in je 250 cm^3 Wasser durch kurzes Erwärmen auf 70° und Schütteln gelöst. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen mit der berechneten Menge Schwefelwasserstoffwasser versetzt,

[9]) Monatshefte I, (1880) 94.

auf 300 cm^3 aufgefüllt und von ausgefallenem Kupfersulfid abfiltriert. Etwa kolloid gelöstes Kupfersulfid ließ sich durch Schütteln mit wenig Bariumsulfat ausfällen und so von der Lösung trennen.

3. Lösung von Biguanid aus Biguanidsulfat. Nach dem sich aus der Analyse ergebenden Molekulargewicht für Biguanidsulfat, 219,7, wurden zur Herstellung

einer 0,00166 molaren Lösung 0,2188 g,
einer 0,00111 molaren Lösung 0,1459 g und
einer 0,00055 molaren Lösung 0,0729 g Biguanidsulfat

in je 250 cm^3 Wasser gelöst, die Lösungen mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd versetzt, auf je 300 cm^3 aufgefüllt und vom ausgefallenen Bariumsulfat getrennt. Diese Lösungen wurden vor der Zugabe von Bariumhydroxyd ebenso wie das destillierte Wasser, dessen Leitfähigkeit zur Korrektur derjenigen von Biguanid und Cupribiguanid bestimmt wurde, wie die unter 1. und 2. angegebenen Lösungen auf 70° erwärmt, um die durch verschiedene Behandlung der Lösungen entstehenden Differenzen der Leitfähigkeit nach Möglichkeit auszuschalten. Die in verschiedenen, nach obigen Angaben hergestellten Lösungen ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Lösung	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$	Spez. Leitf. $\varkappa$
0,00166 molare Lösungen, t = 37,0°, C = 0,1226			
H_2O	19 100	0,000052	
Cu-Biguanid	491	0,001985	$0{,}243 \cdot 10^{-3}$
„	485,5	0,002007	$0{,}246 \cdot 10^{-3}$
„	498	0,001956	$0{,}240 \cdot 10^{-3}$
Biguanid (Cu-V.)	234,4	0,004214	$0{,}517 \cdot 10^{-3}$
„ (Sulfat)	238	0,004150	$0{,}509 \cdot 10^{-3}$
0,00111 molare Lösungen, t = 36,9°, C = 0,1226			
H_2O	19 200	0,000052	
Cu-Biguanid	676	0,001427	$0{,}175 \cdot 10^{-3}$
„	689	0,001399	$0{,}172 \cdot 10^{-3}$
Biguanid (Cu-V.)	361	0,002718	$0{,}333 \cdot 10^{-3}$
„ „	360	0,002726	$0{,}334 \cdot 10^{-3}$
„ (Sulfat)	351	0,002797	$0{,}343 \cdot 10^{-3}$
„ „	355	0,002765	$0{,}339 \cdot 10^{-3}$
0,00055 molare Lösungen, t = 36,9°, C = 0,1226			
H_2O	19 700	0,000051	
Cu-Biguanid	1 080	0,000875	$0{,}107 \cdot 10^{-3}$
„	1 097	0,000861	$0{,}106 \cdot 10^{-3}$
Biguanid (Sulfat)	668	0,001446	$0{,}177 \cdot 10^{-3}$
„ „	675	0,001430	$0{,}175 \cdot 10^{-3}$

Versuche mit Methylbiguanid.

Darstellung. Nach den Angaben von Reibenschuh[10]) wurde das schwefelsaure Methylbiguanidkupfer dargestellt aus Dicyandiamid, das zusammen mit der berechneten Menge Kupfersulfat in überschüssiger, 25%iger Methylaminlösung aufgelöst wurde. Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur kristallisierte die Verbindung bereits in reichlicher Menge in roten Nadeln aus. Das abgesaugte, mit wässrigem Ammoniak und Wasser ausgewaschene und auf Ton getrocknete Produkt wurde analysiert.

0,3385 g = 0,1458 g $BaSO_4$
0,1600 g = 39,05 cm^3 N_2 bei 29°, 751,3 mm Hg

[10]) Monatshefte IV (1883) 388.

Für $(C_2N_5H_5CH_3)_2 \cdot Cu \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$

ber.	18,37 % H_2SO_4	26,23 % N_2
gef.	18,10 % H_2SO_4	26,35 % N_2

Saures Methylbiguanidsulfat und Methylbiguanidkupfer wurden wie die entsprechenden Biguanidverbindungen dargestellt. Die zur Kontrolle ausgeführten Analysen sind hier angegeben.

Saures Methylbiguanidsulfat, $C_2N_5H_6CH_3 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$:

0,2720 g = 0,2542 g $BaSO_4$
0,0789 g = 19,8 cm^3 N_2 bei 24°, 758,4 mm Hg

ber.	39,36 % H_2SO_4	28,10 % N_2
gef.	39,26 % H_2SO_4	28,13 % N_2

Methylbiguanidkupfer, $(C_2N_5H_5CH_3)_2 \cdot Cu$, über Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet:

0,1008 g = 0,0272 g CuO
0,0508 g = 21,68 cm^3 N_2 bei 24,2°, 758,1 mm Hg

ber.	21,79 % Cu	48,01 % N_2
gef.	21,73 % Cu	47,82 % N_2

Leitfähigkeit von Methylbiguanid und Cuprimethylbiguanid. Die zur Bestimmung der Leitfähigkeit verwandten 0,00166 molaren Lösungen von Methylbiguanid und Cuprimethylbiguanid wurden genau so wie die Lösungen der analogen Biguanidverbindungen hergestellt, so daß sich eine nähere Beschreibung erübrigt.

1. Lösung von Kupfermethylbiguanid. Entsprechend dem sich aus der Analyse ergebenden Molekulargewicht, 292,74, wurden zur Herstellung einer 0,00166 molaren Lösung 0,1458 g Cuprimethylbiguanid in 300 cm^3 Wasser gelöst.

2. Lösung von Methylbiguanid wurde aus 0,1458 g Cuprimethylbiguanid, gelöst in 300 cm^3 Wasser, und Schwefelwasserstoffwasser hergestellt.

3. Lösung von Methylbiguanid wurde aus einer Lösung von 0,2482 g Methylbiguanidsulfat in 300 cm^3 Wasser und Bariumhydroxyd gewonnen.

Leitfähigkeitsbestimmungen in verschiedenen, so hergestellten 0,00166 molaren Lösungen gibt folgende Tabelle wieder.

Lösung	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$	Spez. Leitf. $\varkappa$
$t = 37{,}0°$, $C = 0{,}1226$			
H_2O	20 000	0,00005	
1.	447	0,00219	$0{,}268 \cdot 10^{-3}$
	446	0,00219	$0{,}269 \cdot 10^{-3}$
	452	0,00216	$0{,}265 \cdot 10^{-3}$
	451	0,00217	$0{,}266 \cdot 10^{-3}$
2.	227	0,00436	$0{,}534 \cdot 10^{-3}$
	221	0,00448	$0{,}549 \cdot 10^{-3}$
	217,5	0,00455	$0{,}558 \cdot 10^{-3}$
	219	0,00452	$0{,}554 \cdot 10$
3.	219	0,00452	$0{,}554 \cdot 10^{-3}$
	216	0,00458	$0{,}561 \cdot 10^{-3}$
	214	0,00462	$0{,}567 \cdot 10^{-3}$
	212,5	0,00466	$0{,}571 \cdot 10^{-3}$

Leitfähigkeit von Nickelmethylbiguanid. 0,0850 g des im zweiten Teil der Dissertation beschriebenen Nickelmethylbiguanids wurden in 300 cm^3 Wasser durch Erhitzen auf dem Wasserbad gelöst. Die Leitfähigkeit dieser 0,00083 molaren Nickelmethylbiguanidlösung wurde mit der einer 0,00083 molaren, aus dem Sulfat hergestellten Methylbiguanidlösung verglichen. Wie schon erwähnt, löste sich die Nickelverbindung auch nach längerem Erhitzen und in verdünnteren Lösungen nicht völlig klar auf, die gefundene Leitfähigkeit ist daher ungenau und läßt keine quantitativen Schlüsse zu.

Lösung	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$	Spez. Leitf. $\varkappa$
$t = 37°$, $C = 0{,}1226$			
H_2O	16 400	0,00006	
0,00083 mol.	436	0,00223	$0{,}274 \cdot 10^{-3}$
Methylbig.	441	0,00221	$0{,}271 \cdot 10^{-3}$
0,00038 mol.	1 102	0,00085	$0{,}104 \cdot 10^{-3}$
Ni-Methylbig.	1 112	0,00084	$0{,}103 \cdot 10^{-3}$

Versuche mit Biuret.

Darstellung von Kaliumcupribiuret. Nach Schiff[11]) wurde Kaliumcupribiuret dargestellt, indem einer konzentrierten Lösung von zwei Mol Biuret in 4 Mol Kalilauge ein Mol Kupferazetat zugesetzt wurde. Von einem geringen Niederschlag von Kupferhydroxyd wurde abzentrifugiert und aus der tief weinroten Lösung die Verbindung mit Alkohol in kristalliner Form gefällt. Die mit Alkohol ausgewaschene und im Exsikkator über Kalilauge auf Ton getrocknete Substanz wurde analysiert.

Der Kaliumgehalt wurde durch Titrieren gegen 0,1 n HCl in Gegenwart von Phenolphthalein bestimmt. Das während der Titration ausfallende Kupferhydroxyd wurde abzentrifugiert und nach eingetretener Entfärbung des Phenolphthaleins wieder aufgerührt, wobei die Farbe des Phenolphthaleins infolge der jetzt freiwerdenden, von Kupferhydroxyd mitgerissenen Kalilauge wiederkehrte. Nach Abzentrifugieren des aufgerührten Kupferhydroxyds wurde wieder bis zur Entfärbung der Lösung titriert. Die Titration war beendet, wenn bei nochmaligem Aufrühren des Niederschlages die Lösung farblos blieb.

0,1366 g = 6,05 cm³ 0,1 n HCl
0,1174 g = 0,0172 g Cu
0,1485 g = 24,35 cm³ N_2 bei 19,2°, 751 mm Hg
0,1396 g = 0,0570 g CO_2
+ 0,0512 g H_2O

Für $(C_2N_3O_2H_3)_2CuK_2+6H_2O$

ber.	17,30 % K	14,07 % Cu	10,62 % C	18,59 % N_2
gef.	17,32 % K	14,65 % Cu	11,13 % C	18,61 % N_2
ber.	4,02 % H_2			
gef.	4,10 % H_2			

Leitfähigkeitsbestimmungen von Biuret- und Cupribiuretkalium. Es wurde die Leitfähigkeit einer 0,1 normalen Kaliumhydroxydlösung und äquivalenter Lösungen von Biuretkalium und Cupribiuretkalium bestimmt.

Lösung 1. 0,1 n KOH.

Lösung 2. 1,0306 g Biuret wurden in 100 cm³ 0,1 n KOH gelöst. Die Lösung enthielt also 0,1 Mol Biuretkalium.

[11]) Annalen 299, 248.

Lösung 3. 2,2598 g Cupribiuretkalium wurden in 100 cm³ Wasser, also zu einer 0,05 molaren Lösung aufgelöst

Die beiden, in nachstehender Tabelle angeführten Versuchsreihen stimmen in ihrem Ergebnis vollständig überein.

Lösung	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$	Spez. Leitf. ϰ
t = 15,65°, C = 13,22			
1.	664	0,001503	0,0199
	665	0,001501	0,0198
2.	836	0,001193	0,0158
	837	0,001192	0,0158
3.	1 516	0,000657	0,0087
	1 517	0,000656	0,0087

Leitfähigkeit von Aethylendiamin und Ammoniak und der von Kupferhydroxyd in diesen Basen.

Eine 2,4 molare, wässrige Aethylendiaminlösung und eine 4,76 molare Ammoniaklösung wurden mit Kupferhydroxyd geschüttelt und nach Sättigung von ungelöstem Kupferhydroxyd getrennt.

Die Kupferbestimmung ergab:

2 cm³ der Lösung in Aethylendiamin = 0,1584 g Cu, also auf 2 Mol Aethylendiamin 1 Mol Cu,

2 cm³ der Lösung in Ammoniak = 0,0130 g Cu, also auf 1 Mol Ammoniak 0,02 Mol Cu.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen hatten folgendes Resultat.

Lösung	R in Ohm	$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{H_2O}}$	Spez. Leitf. ϰ
t = 14,75°, C = 13,22			
Aethylendiamin	15 400	0,000065	0,00086
„ $+Cu(OH)_2$	87	0,01150	0,1520
Ammoniak	11 540	0,000087	0,00113
„ $+Cu(OH)_2$	1 137	0,000880	0,01162

II. Teil.

Beitrag zur Kenntnis der komplexen Biuret-, Biguanid- und Methylbiguanidverbindungen.

Erdalkalisalze des Kupfer- und Nickelbiurets.

Wie in den sogenannten alkalischen Kupferoxydlösungen das Alkali durch eine Reihe anderer Basen ersetzbar ist[1]), tritt auch die Biuretreaktion ohne Alkali in Gegenwart anderer basisch reagierender Verbindungen ein. W. Traube[2]) konnte eine große Zahl von Kupfer- und Nickelbiuretverbindungen mit organischen Basen und Metalläthylendiaminhydroxyden isolieren. Diese Verbindungen gleichen vollständig dem Kupfer- bzw. Nickelbiuretkalium, dessen Alkali in ihnen durch organische Basen ersetzt ist.

Auch durch basische Metallhydroxyde läßt sich das Kaliumhydroxyd im Kaliumcupribiuret ersetzen, wie das von W. Traube und G. Glaubitt[3]) dargestellte, in kaltem Wasser schwer lösliche Thalliumcupribiuret zeigt. Schaer[4]) hat ebenfalls festgestellt, daß sich das bei der Biuretreaktion der Eiweißkörper beteiligte Alkali neben organischen Basen durch die Erdalkalihydroxyde ersetzen läßt. Hingegen waren die nachfolgend beschriebenen Erdalkalisalze des Kupfer- und Nickelbiurets bisher nicht bekannt.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von 2 Mol Biuret mit 1 Mol Kupfer- oder Nickelhydroxyd und 1 Mol Calcium-, Strontium- oder Bariumhydroxyd, so bildet sich in kurzer Zeit quantitativ ein roter bzw. gelber Niederschlag von Erdalkalisalzen des Kupfer- bzw. Nickelbiurets. Diese Erdalkalisalze sind also ebenso gefärbt wie die entsprechenden, von

---

[1]) W. Traube, Berichte 54 (1921) 3220, 55 (1922) 1899, 63 (1930) 2092.

[2]) Berichte 55 (1908) 1922, 60 (1927) 43.

[3]) Berichte 63 (1930) 2094.

[4]) Ztschr. analyt. Chem. 42, 1.

Schiff dargestellten Alkalisalze des Kupfer- und Nickelbiurets. Im Gegensatz zu den Alkalisalzen sind sie aber in kaltem Wasser schwer löslich. So ließ sich in den Biuretlösungen, die mit Kupfer- oder Nickelhydroxyd und Calcium- oder Bariumhydroxyd geschüttelt wurden, in Lösung Kupfer bzw. Nickel nur in Spuren nachweisen. Die Calcium- und Bariumverbindungen, die sich nach der rein roten bzw. gelben Farbe des Niederschlages quantitativ gebildet hatten, sind also in Wasser fast unlöslich. Die Strontiumsalze sind leichter löslich, wie die schwach rote bzw. gelbe Farbe der mit Kupfer- oder Nickel- und Strontiumhydroxyd geschüttelten Biuretlösungen erkennen ließ.

Wurden Lösungen von Kupfer- und Nickelbiuretkalium mit Erdalkalichlorid- oder Erdalkalihydroxyd-Lösungen versetzt, so fiel ebenfalls ein Teil des Kupfer- oder Nickelbiurets als Erdalkalisalz aus. Auch beim Versetzen einer Lösung von Biuret in Barytwasser mit einer Lösung von Kupferhydroxyd in wässrigem Ammoniak bildeten sich nach mehrtägigem Stehen schwarze, rötlich schimmernde Kristalle von Bariumcupribiuret.

Es war nicht möglich, die hier erhaltenen Erdalkaliverbindungen aus heißem Wasser umzukristallisieren, da sie schon bei geringer Erwärmung in wässriger Lösung unter Abscheidung von Kupfer- bzw. Nickeloxyd zerfielen. Infolgedessen wurden nur die Bariumsalze analysiert, da diese wegen der leichten Löslichkeit des Bariumhydroxyds im Vergleich mit Calcium- und Strontiumhydroxyd sich am leichtesten in einigermaßen reinem Zustande erhalten lassen.

Bariumcupribiuret. 1 g Biuret wurde in 5 cm^3 einer 4 normalen Natronlauge gelöst, die Lösung mit Kupferhydroxyd gesättigt, von ungelöstem Kupferhydroxyd durch Zentrifugieren getrennt und mit 50 cm^3 einer 0,1 molaren Bariumhydroxydlösung versetzt. Das innerhalb weniger Minuten kristallin ausfallende, rotgefärbte Bariumcupribiuret wurde nach einstündigem Stehenlassen in Eiswasser unter Stickstoffatmosphäre abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Exsikkator über verdünnter Kalilauge getrocknet.

Analyse:

0,3515 g = 0,0506 g Cu
0,1352 g = 0,0723g $BaSO_4$
0,1367 g = 0,0553 g CO_2 + 0,0295 g H_2O
0,0956 g = 15,95 cm^3 N_2 bei 20,8°, 757,5 mm Hg

Für $(C_2N_3O_2H_3)CuBa+2H_2O$

	Cu	Ba	N	C	H	
ber.	14,48	31,29	19,14	10,93	2,30	%
gef.	14,40	31,47	18,98	11,03	2,41	%.

Bariumnickelbiuret. 2 g Biuret wurden in 100 cm^3 0,1 molarer Barytlauge gelöst und mit sorgfältig ausgewaschenem, aus 0,7 g Nickelsulfathydrat mit Natronlauge gefälltem Nickelhydroxyd mehrere Stunden geschüttelt. Da die Lösung einen großen Ueberschuß von Biuret und Bariumhydroxyd enthielt, dürfte in dieser Zeit das Nickelhydroxyd quantitativ in das Komplexsalz übergegangen sein. Nach 24-stündigem Stehen wurde das entstandene, gelbe Bariumnickelbiuret unter Stickstoffatmosphäre abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Exsikkator über Kalilauge getrocknet.

Analyse:

0,0590 g = 9,02 cm^3 N_2 bei 21°, 767,8 mm Hg
0,0554 g = 0,0215 g CO_2 + 0,0160 g H_2O
0,0821 g = 0,0497 g Ni-Dimethylglyoxim
+ 0,0404 g $BaSO_4$

Für $(C_2N_3O_2H_3)_2NiBa+4H_2O$

	Ni	Ba	N	C	H	
ber.	12,48	29,22	17,87	10,21	3,00	%
gef.	12,30	28,96	17,62	10,58	3,23	%.

Nickelkomplexverbindungen des Biguanids und Methylbiguanids.

Smolka und Friedrich[5]) erwähnen bei der Beschreibung des Nickelguanylharnstoffs, daß dieser mit den Nickelverbindungen des Biguanids verglichen werden könne. Außer Hinweisen auf diese Erwähnung konnte ich keine näheren Angaben über

[5]) Monatshefte IV (1883) 888.

die Nickelverbindungen des Biguanids in der Literatur finden. Nur die schwer löslichen Nickelverbindungen des Aethylbiguanids sind von Emich[6]) beschrieben und analysiert worden.

Die Nickelverbindungen von Biguanid und Methylbiguanid habe ich dargestellt, um die Leitfähigkeit ihrer Lösungen zu untersuchen. Da aber diese Nickelverbindungen noch schwerer löslich sind als die entsprechenden Kupferverbindungen, wurde nur die Leitfähigkeit des Methylbiguanidnickels, das etwas leichter in heißem Wasser löslich ist als Biguanidnickel, untersucht, wie im ersten Teil der Arbeit näher ausgeführt ist.

Da die Nickelverbindungen des Biguanids und Methylbiguanids meines Wissens bisher nicht untersucht sind, möchte ich sie hier kurz beschreiben.

Nickelbiguanidsulfat. Es wurde versucht, Nikkelbiguanidsulfat ebenso wie Kupferbiguanidsulfat durch Erhitzen von Dicyandiamid und Nickelsulfat in wässrigem Ammoniak in Druckflaschen darzustellen. Trotz 20-stündigen Erhitzens bildete sich nur sehr wenig Nickelbiguanid in großen, sehr dünnen, gelben Blättchen. Die Reaktion mit Nickel verläuft demnach langsamer als die mit Kupfer, sodaß das Dicyandiamid sich anderweitig umsetzte.

Zur Darstellung von Nickelbiguanidsulfat wurden daher 10 g saures Biguanidsulfat in 1,5 l Wasser gelöst, mit 20 g Ammoniumsulfat und unter Umrühren allmählich mit einer Lösung von 6,6 g Nickelsulfathydrat in konzentriertem wässrigem Ammoniak versetzt, wobei sofort das schwerlösliche Nickelbiguanidsulfat in Form sehr kleiner, gelber Nadeln ausfiel. Ammoniumsulfat wurde zugesetzt, da der große Ueberschuß von Ammoniak sonst aus dem Nickelbiguanidsulfat teilweise Nickelbiguanid freigemacht hätte. Die große Verdünnung der Lösung wurde gewählt, um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, da die Löslichkeit von Nickelbiguanidsulfat auch in heißem Wasser so gering ist, daß es sich aus diesem kaum umkristallisieren läßt. Das abgesaugte, mit ammoniakalischer Ammoniumsulfatlösung und Wasser ausgewaschene Produkt wurde auf Ton an der Luft getrocknet.

---

[6]) Monatshefte IV (1883) 395.

Analyse:

0,1891 g = 0,1079 g $BaSO_4$
0,0962 g = 0,0430 g CO_2 + 0,0434 g H_2O
0,2369 g = 0,1662 g Ni-Dimethylglyoxim
0,1326 g = 39,38 cm³ N_2 bei 19,3°, 760,9 mm Hg
0,5419 g verloren bei 100° über P_2O_5
0,0705 g Kristallwasser.

Für $(C_2N_5H_6)_2Ni \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$

	H_2SO_4	Ni	N	C	H	Kristallwasser
ber.	23,87	14,28	34,08	11,68	4,91	13,15 %
gef.	23,97	14,26	34,15	12,19	5,05	13,01 %.

Nickelbiguanid. 2 g Nickelbiguanidsulfat wurden mit 30 cm³ 0,4 normaler Kalilauge mehrere Stunden geschüttelt. Das gebildete Nickelbiguanid wurde unter Vermeidung von Luftzutritt abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Exsikkator über verdünnter Kalilauge getrocknet.

Analyse:

0,2557 g = 0,2488 g Ni-Dimethylglyoxim
0,1621 g = 0,0976g CO_2 + 0,0801 g H_2O
0,1017 g = 42,27 cm³ N_2 bei 20,5°, 756,9 mm Hg
0,4327 g verloren bei 100° über P_2O_5
0,0536 g Kristallwasser.

Für $(C_2N_5H_6)_2Ni + 2H_2O$

	Ni	N	C	H	Kristallwasser
ber.	19,90	47,50	16,28	5,47	12,22 %
gef.	19,77	47,30	16,42	5,53	12,39 %.

Auch Nickelbiguanid ist in Wasser sehr schwer, in alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen leichter löslich.

Nickelmethylbiguanidsulfat. 6 g saures Methylbiguanidsulfat wurden in 300 cm³ Wasser gelöst, schwach ammoniakalisch gemacht und mit 20 g Ammoniumsulfat und einer Lösung von Nickelsulfat in wässrigem Ammoniak langsam unter Umrühren versetzt, bis die Lösung durch überschüssiges Nickelhydroxyd schwach blau gefärbt war. Das in langen gelben Nadeln ausgefallene Nickelmethylbiguanidsulfat wurde abgesaugt, mit ammoniakalischer Ammoniumsulfatlösung und Wasser ausgewaschen und auf Ton kurze Zeit im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Analyse:

0,1282 g = 0,0693 g $BaSO_4$
0,1507 g = 0,0207 g Ni
0,0525 g = 0,0321 g CO_2
0,0508 g = 14,63 cm^3 N_2 bei 23,2°, 766,5 mm Hg
0,1725 g verloren bei 65° über P_2O_5
0,0180 g Kristallwasser.

Nach dem gefundenen Kristallwassergehalt von 10,43% enthält 1 Mol Substanz 2,49 Mol Kristallwasser.

Für $(C_2N_5H_5CH_3)_2Ni \cdot H_2SO_4 + 2{,}5H_2O$

	H_2SO_4	Ni	N	C	
ber.	22,81	13,65	32,58	16,74	%
gef.	22,71	13,74	32,78	16,68	%.

Analyse der bei 65° über P_2O_5 getrockneten Substanz:

0,0769 g = 0,0571 g Ni-Dimethylglyoxim
0,0750 g = 24,53 cm^3 N_2 bei 22,8°, 748,5 mm Hg

Für $(C_2N_5H_5CH_3)_2Ni$

ber. 36,39 % N 15,24 % Ni
gef. 36,50 % N 15,09 % Ni.

Der Kristallwassergehalt der lufttrockenen Substanz wurde nicht bestimmt.

Nickelmethylbiguanid. 2,2 g Nickelmethylbiguanidsulfat wurden mit 30 cm^3 0,4 normaler Kalilauge mehrere Stunden geschüttelt. Das gebildete Nickelmethylbiguanid wurde unter Vermeidung von Luftzutritt abgesaugt und auf Ton im Exsikkator über verdünnter Kalilauge getrocknet.

Analyse:

0,0717 g = 0,0611 g Ni-Dimethylglyoxim
0,0486 g = 0,0379 g CO_2 + 0,0291 g H_2O
0,0530 g = 19,40 cm^3 N_2 bei 21,7°, 755,3 mm Hg

Für $(C_2H_5N_5CH_3)_2Ni + 3H_2O$

	Ni	C	N	H	
ber.	17,21	21,20	41,09	6,50	%
gef.	17,32	21,27	41,33	6,70	%.

Nickelmethylbiguanid ist in Wasser schwer löslich, allerdings etwas leichter löslich als Nickelbiguanid.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Traube, bin ich zu größtem Dank verpflichtet. Herr Professor Traube hat diese Arbeit angeregt und mich bei ihrer Durchführung in jeder Weise gütigst unterstützt.

Lebenslauf.

Am 24. Februar 1909 wurde ich, Karl-Ernst Stumpf, als Sohn des Diplomingenieurs Carl Stumpf zu Berlin-Wilmersdorf geboren. Ostern 1915 kam ich auf die Vorschule des Reform-Realgymnasiums II, der jetzigen Treitschkeschule zu Berlin-Wilmersdorf, und bestand dort nach zwölfjähriger Schulzeit im März 1927 das Abiturientenexamen. Seit Ostern 1927 bin ich an der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin immatrikuliert. Ich studierte Naturwissenschaften, von Ostern 1928 an als Hauptfach Chemie. 1929 war ich in den großen Ferien in einem chemischen Laboratorium der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg tätig und führte dort metallurgische Untersuchungen durch. Im Wintersemester 1929/30 wurde ich Famulus im ersten chemischen Institut und bestand das erste Verbandsexamen. Im folgenden Sommersemester wurde ich Hilfsassistent und bestand im Februar 1931 das zweite Verbandsexamen. Vom Sommersemester 1931 an beschäftigte ich mich bis Weihnachten 1932 mit der experimentellen Ausführung dieser Arbeit.

Ich hörte Vorlesungen bei folgenden Professoren und Privatdozenten: Baetzner, Baumgardt, Bieberbach, Bodenstein, Buschke, Dessoir, Feigl, Fischel, Gehrke, Herxheimer, Hirn, Hopf, Just, Köhler, Kohlrausch, Lange, Leuchs, Mallwitz, Nernst, Paneth, Schlenk, E. Schmidt, F. J. Schmidt, Schrauth, Schur, Traube, Westphal.